



Etude spectroscopique et chimique de la surface du satellite Io

Donia Myriam Baklouti

► To cite this version:

Donia Myriam Baklouti. Etude spectroscopique et chimique de la surface du satellite Io. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00067964

HAL Id: tel-00067964

<https://theses.hal.science/tel-00067964>

Submitted on 10 May 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Laboratoire de Planétologie de Grenoble
CNRS – Université Joseph Fourier - Grenoble I

**Etude spectroscopique et chimique de la
surface du satellite Io**

Donia BAKLOUTI

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Date de soutenance : 6 avril 2006

Composition du jury

M. Louis d'HENDECOURT (*IAS – Orsay*)
M. Emmanuel LELLOUCH (*LESIA – Meudon*)
M. Thierry CHIAVASSA (*PIIM – Aix-Marseille I*)
M. Yves BENILAN (*LISA – Créteil*)
M. Bertrand CHEYNET (*Thermodata – Grenoble*)
M. Bernard SCHMITT (*LPG – Grenoble I*)

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse

Remerciements

Monsieur Bernard Schmitt, Directeur de Recherches au Laboratoire de Planétologie de Grenoble a bien voulu m'accueillir au sein de son équipe Spectroscopie de la Matière Moléculaire du Système Solaire et a encadré ce travail. Je tiens à l'en remercier chaleureusement et à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis d'entrer dans « le monde des planétologues », pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances scientifiques et pour m'avoir toujours fait confiance pour mener à bien cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Olivier Brissaud pour sa disponibilité et sa collaboration technique extrêmement précieuse et particulièrement efficace.

Les calculs et modélisations thermochimiques effectués lors de cette thèse ont été réalisés grâce à la collaboration de Monsieur Bertrand Cheynet (Thermodata®, Grenoble). Je le remercie très vivement pour sa disponibilité et pour sa contribution déterminante à cette étude.

Je remercie bien sincèrement Monsieur Emmanuel Lellouch, Astronome au LESIA (UMR 8109 - Observatoire de Meudon) et Monsieur Thierry Chiavassa, Maître de Conférences au Laboratoire PIIM (UMR 6633 - Université de Provence), d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Louis d'Hendecourt, Directeur de Recherches à l'IAS (UMR 8617 - Université Paris-Sud 11), qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Monsieur Yves Bénilan, Chargé de Recherches au LISA (UMR 7583 - Universités Paris VII et Paris XII), qui a accepté d'en faire partie.

Une bonne thèse se passe dans un laboratoire accueillant, performant et au sein duquel il est agréable de travailler. Utopique ? Non, mais un privilège certain.

Je ne pourrai citer tout le monde mais pour la chance que j'ai eu de faire partie de ces privilégiés, je remercie tout spécialement : Eric et Sylvain (ce fut extrêmement agréable et enrichissant de discuter de choses et d'autres - Science comprise - avec vous deux !!), Mathieu (la musique adoucit les mœurs et surtout, améliore les performances des « travailleurs », c'est vérifié, nous l'avons expérimenté !), Pierre et Béatrice (que ferions nous sans vous ?!).

Dernier mais non des moindres, Le Professeur Mohamed Baklouti (oui, il y a bien un lien de parenté !). Pour ses connaissances et son expérience en chimie et en physique-chimie, pour nos interminables et fructueuses discussions, pour m'avoir sans le vouloir donné le goût de la Recherche et de la rigueur scientifique...un peu trop peut-être, mais rien n'est parfait... Merci papa !

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 7 |
| I - Présentation du satellite Io | 11 |
| • Volcanisme soufré / volcanisme silicaté | 14 |
| • Espèces détectées dans le tore de Io, dans son atmosphère et à sa surface | 17 |
| II - Spectroscopie infrarouge : outil d'identification et d'analyse de solides moléculaires..... | 21 |
| • Données disponibles pour Io dans l'infrarouge proche et moyen | 25 |
| • Bandes infrarouges non encore attribuées..... | 28 |
| III - Modélisation et calculs thermochimiques des condensats et gaz produits par les volcans ioniens | 31 |
| 1- Travaux antérieurs et but de l'étude | 33 |
| 2- Principe des modélisations entreprises et paramètres introduits | 36 |
| a- Modélisation simple..... | 37 |
| b- Modélisation avec fractionnement..... | 37 |
| • Système S-O-Cl-Na-K..... | 38 |
| • Système S-O-Cl-Na-K-Si-Fe-Mg..... | 39 |
| 3- Résultats et discussion..... | 40 |
| a- Modélisation simple..... | 40 |
| b- Modélisation avec fractionnement..... | 47 |
| ○ Système S-O-Cl-Na-K..... | 47 |
| ○ Système S-O-Cl-Na-K-Si-Mg-Fe..... | 53 |
| c- Synthèse des résultats..... | 63 |
| • Système S-O-Na-Cl-K..... | 63 |
| • Système S-O-Na-Cl-K-Si-Fe-Mg..... | 63 |
| d- Sélection de molécules en vue de l'étude spectroscopique IR | 64 |

IV - Monoxyde de disoufre, S₂O, polysulfoxydes, étude et caractérisation par spectroscopie infrarouge.....67

1- Généralités et données bibliographiques..... 69

- a- Généralités..... 69
- b- Données infrarouges connues sur S₂O et son polymère..... 74
- c- But de l'étude expérimentale..... 75

2- Partie expérimentale 75

a- Description du dispositif expérimental..... 75

- 1- Mode de synthèse de S₂O..... 75
- 2- Description de l'ensemble cryogénique ultravide 76
- 3- Spectromètre..... 79
- 4- Dispositif d'irradiation UV-visible 79
- 5- Réacteur chimique développé, modification de la ligne de mélange et adaptation au système cryogénique..... 80

b- Expériences réalisées..... 85

- 1- Dépôts en matrice d'argon 85
- 2- Dépôts sans matrice..... 86
- 3- Dépôts en matrice de SO₂ 86

c- Résultats expérimentaux..... 88

- 1- Dépôts en matrice d'argon 88
- 2- Dépôts directs sans matrice 102
- 3- Dépôts en matrice de SO₂..... 137

d- Synthèse des résultats et discussion 150

- Chimie du monoxyde de disoufre et de son polymère 150
- Chimie de S₂O et de son polymère sur Io ?..... 153
- Comparaisons avec les spectres Infrarouges (NIMS / UKIRT et IRIS) .. 155
- Soufre et polymère de soufre sur Io : spectres UV-visibles 161

V – Synthèse et perspectives165

Annexe173

Références.....183

Introduction

Introduction

Lorsque le satellite jovien Io fut pour la première fois survolé par les sondes spatiales Voyager (1979), il constitua l'une des plus grandes surprises de la mission. En effet, les sondes envoyées découvrirent à sa surface une activité volcanique inattendue et importante et n'y détectèrent aucun cratère d'impact. La surface de Io est donc très jeune et sans cesse renouvelée et remodelée par les processus volcaniques. Avec la Terre, c'est l'un des rares corps du système solaire à être le siège d'une telle activité contemporaine. Son volcanisme est même beaucoup plus intense et serait plus proche de celui que vécut la Terre primitive.

Depuis la mission Voyager, on s'est beaucoup intéressé à ce satellite et plus particulièrement à sa géologie, à ses volcans et à la composition chimique de sa surface. Cette dernière question intrigue tout particulièrement. En effet, à cause des caractéristiques spectrales dans le visible de Io, on soupçonne fortement la présence de soufre à la surface. Toutefois, pour l'instant, la seule molécule dont la présence à la surface est avérée et prédominante est le dioxyde de soufre, SO_2 . De fait, les spectres infrarouges de la surface de Io présentent tous de nombreuses et intenses bandes de SO_2 qui rendent difficile l'identification d'autres molécules.

L'objectif de cette thèse est de contribuer aux travaux menés jusqu'ici pour la détermination de la composition chimique de la surface de Io en essayant d'y identifier de nouvelles molécules.

Pour pouvoir déterminer quelles autres molécules que SO_2 composent ou peuvent composer la surface du satellite, nous avons choisi d'allier modélisation thermochimique des gaz volcaniques et étude expérimentale spectroscopique et physico-chimique de molécules condensées à basse température. L'idée générale étant de sélectionner une ou plusieurs molécules prédites par le modèle thermochimique afin d'en reproduire la condensation et d'en suivre l'évolution physico-chimique et chimique, en laboratoire, dans des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation solaire, imitant au mieux celles qui règnent à la surface de Io. La spectroscopie infrarouge a alors deux fonctions. D'une part, la caractérisation des dépôts réalisés, la détermination de leurs compositions et le suivi de leur évolution chimique. Et d'autre part, la détermination des propriétés spectrales des molécules condensées en fonction des conditions appliquées dans le but ensuite, de comparer les spectres obtenus aux spectres infrarouges ioniens et d'essayer d'identifier ces molécules sur ces derniers.

Organisation de la thèse

Le premier chapitre du manuscrit est une présentation générale du satellite Io donnant quelques éléments sur les principales caractéristiques de son volcanisme et indiquant quelles molécules ou espèces chimiques ont d'ores et déjà été détectées soit dans son tore de plasma, soit dans son atmosphère ténue, soit à sa surface.

Le deuxième chapitre donne quelques brefs éléments de spectroscopie infrarouge appliquée à l'analyse des surfaces planétaires et détaille les diverses données et observations infrarouges dont nous disposons concernant Io.

Le troisième chapitre concerne la modélisation thermochimique des gaz volcaniques que nous avons réalisée et ses principaux résultats. Cette modélisation permet de suivre le refroidissement des gaz volcaniques et met en évidence les séquences de condensation de certaines molécules.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la molécule sélectionnée à l'issue de l'étude thermochimique : le monoxyde de disoufre, S_2O , et sa polymérisation en oxyde de polysoufre. Après l'exposé détaillé des résultats obtenus grâce à cette étude, nous discutons des possibilités de présence de ces deux molécules à la surface de Io ainsi que de celle d'une troisième molécule : le polymère de soufre qui, dans nos expériences, résulte de la dégradation thermique de l'oxyde de polysoufre.

Le dernier chapitre synthétise les résultats majeurs obtenus et nos conclusions et présente quelques nouvelles pistes de recherche à explorer.

I – Présentation du satellite Io

I – Présentation du satellite Io

Io est l'un des quatre satellites galiléens de Jupiter. Des quatre, Io est le plus proche de la planète géante (420 000 km, soit environ six rayons joviens). Il a un rayon de 1821.6 km et une densité de 3528 kg.m^{-3} [Anderson et al. 2001] plus élevée que celle des trois autres satellites, Europe (3014 kg.m^{-3}), Ganymède (1942 kg.m^{-3}) et Callisto (1834 kg.m^{-3}). Par ailleurs, les modèles de structure interne, établis notamment grâce à des mesures de gravimétrie, indiquent que Io possède un noyau massif de fer ou de sulfure de fer qui constitue jusqu'à 20 % de sa masse totale, tandis que le manteau et la croûte sont constitués de silicates [Keszthelyi et al. 1997, 2004].

Ses caractéristiques de taille et de densité auraient pu faire de Io un satellite jumeau de la lune (1737.15 km de rayon et une densité de 3344 kg.m^{-3}). Cependant à l'inverse de la lune, Io est caractérisée par un volcanisme intense et très actif qui renouvelle perpétuellement et rapidement sa surface. Il s'y dépose en moyenne un centimètre d'épaisseur de matériaux « neufs » par an, de l'ordre de 10 kilomètres en un million d'années. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant qu'aucun cratère d'impact n'ait été observé à la surface du satellite. En revanche, des centaines de centres volcaniques sont éparpillés sur toute la surface de Io avec une distribution plus importante aux faibles latitudes, et plus de 300 d'entre eux sont en activité à tout moment. Avec la Terre, Io est ainsi l'un des rares objets connus du système solaire à posséder une activité volcanique contemporaine. Cependant, la source énergétique du volcanisme ionien n'est pas le résultat de l'effet conjugué de la radioactivité et des pressions colossales exercées par les couches concentriques d'une planète massive comme c'est le cas pour la Terre. Dans le cas de Io, le surplus de chaleur interne résulte des effets de marée provoqués par Jupiter. En effet, la proximité de la géante Jupiter couplée aux perturbations gravitationnelles dues à la présence des trois autres satellites galiléens, induit une forte déformation mécanique qui au cours d'une révolution de Io, n'affecte pas les mêmes zones du satellite. Io subit alors un effet de marée très important qui est à l'origine de son activité volcanique intense. Le flux thermique qui est ainsi libéré par Io varie entre 2 et 2.6 W.m^{-2} [Rathbun et al. 2004], contre 0.06 W.m^{-2} en moyenne sur la Terre qui présente au mieux des pointes de flux géothermique à 1.7 W.m^{-2} .

Deux missions spatiales ont concerné Io. D'abord, en 1979, la mission Voyager qui la première a révélé la particularité et l'inattendue originalité du satellite. Puis, la mission

Galileo qui a scruté Io entre juin 1996 et janvier 2002. Ces deux missions, ainsi que les observations effectuées soit à partir des télescopes spatiaux (HST et ISO) soit à partir du sol, ont permis de rassembler une quantité de données concernant les volcans de Io, la composition de son atmosphère et celle de sa surface, dont l'analyse permet une meilleure compréhension du « monde ionien ».

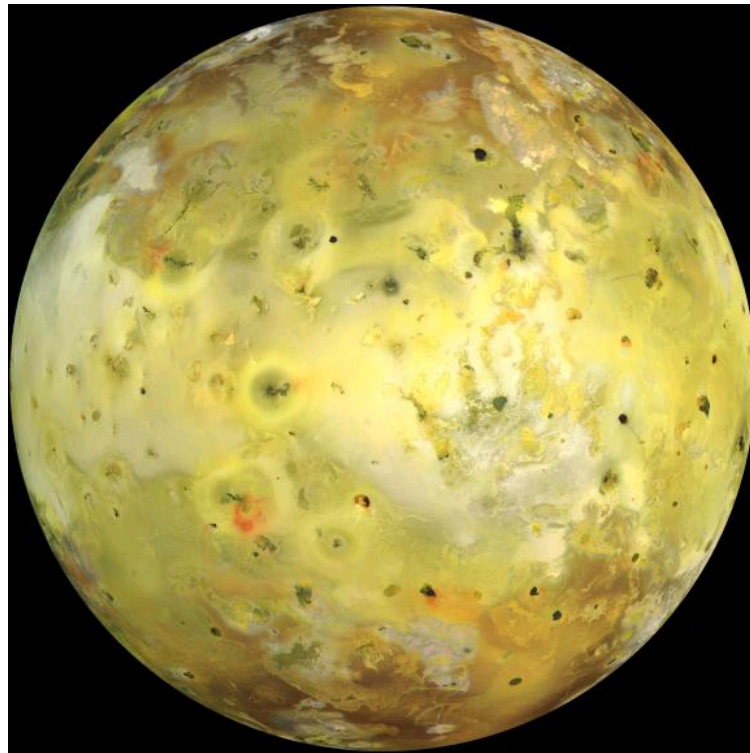


Figure I-1 : Image de Io prise par l'instrument SSI de la sonde Galileo (NASA/JPL)

- **Volcanisme soufré / volcanisme silicaté**

Io présente une grande variété de types volcaniques. Certains volcans tels que Pillan sont de type « explosif ». Ils présentent des fissures d'où s'échappent des laves portées à très haute température et formant de vigoureuses coulées à la surface. Au-dessus, s'élèvent dans l'atmosphère d'importants panaches de poussière et de gaz pouvant atteindre 140 km de haut. D'autres volcans tels que Prométhée sont de type « hawaïen ». Leur activité est moins explosive et plus continue. C'est le volcanisme qui semble être le plus répandu sur Io. Il génère des champs de laves souvent très étendus. Les solides soufrés et « glacés » de la surface sont brutalement sublimés le long du front de lave et continuent de l'être sous la coulée qui s'avance. Cela provoque des jets de gaz et de particules qui montent jusqu'à 80 à

100 km et constituent des panaches dont les caractéristiques (forme, taille, densité de particules) sont relativement constantes dans le temps. D'autres volcans enfin, sont de type « confiné », tels que Pelée ou Loki. Ils ne génèrent pas de champs de lave notables. Ainsi, Loki est un gigantesque cratère volcanique (caldeira) qui dégage plus de 25 % de l'énergie thermique émanant de Io (puissance totale de $1.2 \pm 0.3 \cdot 10^{13}$ W [Spencer et al. 2000a]). Il est probablement constitué d'une croûte solide recouvrant un gigantesque lac de lave. La fusion/solidification périodique de cette croûte solide mènerait à l'activité cyclique constatée pour Loki [Davies 2003a].

Le spectre visible de la surface de Io présente une large et forte bande d'absorption dans la gamme visible, dont l'aile est centrée autour de 400 nm [Nelson et al. 1978]. Cela, associé à la grande richesse de couleurs caractérisant tout particulièrement les zones entourant certains points chauds actifs, a longtemps fait penser que le volcanisme ionien était un volcanisme exclusivement soufré.

En effet, le soufre solide est jaune et présente un spectre assez proche du spectre global de la surface de Io (voir figure I-3). D'autre part, le soufre est un véritable « caméléon chimique » qui change de couleur en fonction de la température et de la pression. Cet élément chimique se présente sous forme d'une multitude d'allotropes (chaînes ou cycles comprenant 1 à 20 atomes de soufre et plusieurs catégories de polymères) dont la stabilité dépend de la température et la pression [Meyer 1968, Meyer et al. 1971a et 1971b, Steudel 2003a, Steudel et al. 2003a et 2003b]. Ainsi, suivant les conditions thermodynamiques appliquées, l'un ou plusieurs de ces allotropes seront formés. Or, tous absorbent fortement dans la gamme visible mais tous ne sont pas jaunes et la palette de longueurs d'ondes d'absorption caractéristiques s'étend du rouge au bleu. C'est ainsi qu'à sa température de fusion (entre 110 et 119 °C), le soufre est jaune. Si on chauffe le soufre fondu, il devient orange vers 150 °C, rouge vers 180 °C et brun-noir au-delà de 250 °C. Toutes ces couleurs sont observées sur Io au niveau des points chauds. De plus, si on refroidit brusquement le soufre en fusion en question, la couleur est préservée car les allotropes leur donnant naissance sont eux aussi préservés : la transformation physico-chimique qui tendrait à mener à l'allotrope le plus stable sous ces nouvelles conditions de température, est empêchée. Par contre, un lent refroidissement jusqu'à la température ambiante ramènera la couleur du mélange soufré au jaune de l'allotrope le plus stable : le soufre orthorhombique S₈.

On a donc tout d'abord pensé que les laves des volcans ioniens étaient exclusivement constituées de soufre en fusion. Mais, les mesures effectuées depuis le sol après la mission

Voyager ainsi que celles obtenues grâce à la caméra multispectrale CCD SSI (Solid State Imaging) et au spectromètre-imageur NIMS (Near Infrared Mapping Spectrometer) tous deux embarqués par Galileo, ont apporté un nouvel éclairage et de nouvelles mesures de température de points chauds qui infirment cette première hypothèse. En effet, durant la mission Galileo, certaines observations réalisées à faible distance de la surface et haute résolution spatiale (jusqu'à 5 m pour SSI et 3 km pour NIMS) ont permis d'obtenir les températures de certains points chauds bien individualisés. Les températures les plus faibles relevées varient entre 380 et 640 K et correspondent à des moyennes sur des zones plus ou moins étendues autour de certains points chauds [Lopes-Gautier 1997]. La température la plus élevée est de 1825 K et a été obtenue pour le volcan Pillan observé pendant une forte éruption explosive [McEwen 1998]. Entre ces deux extrêmes, diverses températures ont été estimées pour différents points chauds : la plupart des volcans ont des températures supérieures à 1000 K et plusieurs présentent des températures de l'ordre de 1500 K [Davies 2003b, Marchis et al. 2002, Radebaugh et al. 2004].

Ces températures sont très largement supérieures à la température de fusion du soufre. On pense donc plutôt, à un volcanisme plus « classique » faisant intervenir des laves silicatées. En effet, les basaltes sont connus sur terre pour correspondre à des températures d'éruption variant entre 1300 et 1500 K. Quant aux températures les plus élevées, elles pourraient correspondre à des laves riches en magnésium (= ultramafiques) semblables aux laves caractérisant la terre primitive, les komatites. Par ailleurs, cette hypothèse n'empêche pas une forte teneur en soufre des produits volcaniques ioniens.

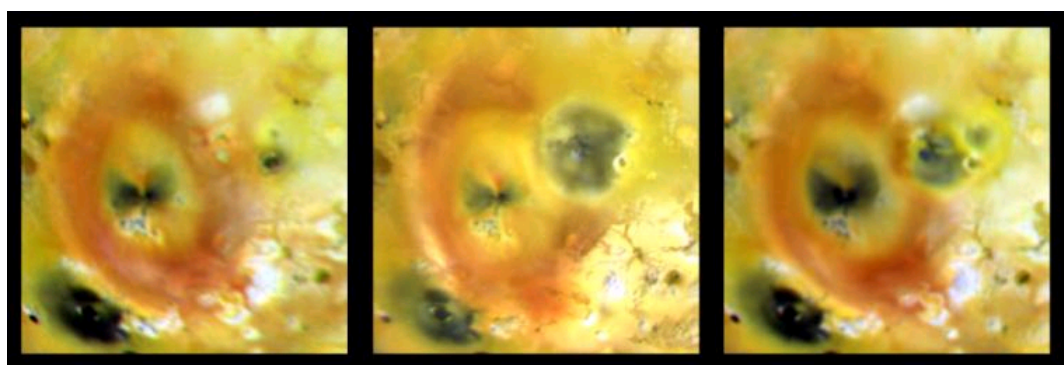


Figure I-2 : Images prises par Galileo lors de trois survols successifs des volcans Pelée (entouré d'un anneau de dépôts rouges) et Pillan (situé à la droite de Pelée).

L'image de gauche a été prise en avril 1997, celle du milieu en septembre 1997 pendant l'éruption de Pillan (formation de nouveaux dépôts de couleur sombre) et celle de droite a été prise en juillet 1999. (Images NASA/JPL)

- **Espèces détectées dans le tore de Io, dans son atmosphère et à sa surface**

- Tore de plasma et atmosphère :

Il s'échappe de Io, une traînée de particules ionisées confinée le long de son orbite et formant un tore de plasma dense autour de Jupiter. Ce tore est très riche en ions de soufre et d'oxygène, mais sodium, chlore et potassium y ont aussi été détectés. Le rapport d'abondance Na/S se situe entre 1 et 10 % [Spencer et al. 1996] et l'abondance en Cl^+ relativement à tous les ions est de 2 ± 0.5 % [Küppers et al. 2000].

L'atmosphère de Io est très hétérogène et ténue. Elle est formée de « bulles atmosphériques » dont la pression varie entre 5 et 40 nbar [Lellouch et al. 1992] et qui se concentrent essentiellement autour des panaches de volcans. Ces zones « denses » de l'atmosphère représentent en superficie environ 10 % de la surface du satellite.

Cinq molécules ont été formellement identifiées dans l'atmosphère de Io : SO_2 , SO, S_2 , $\text{S}_{(\text{g})}$ et NaCl.

Le dioxyde de soufre est le constituant majoritaire de cette atmosphère [Pearl et al. 1979, Ballester et al. 1994]. Il provient du dégazage des volcans et de la sublimation des dépôts surfaciques de givre de SO_2 , mais l'on ne sait encore quelle source est prépondérante [Spencer et al. 2005].

Le monoxyde de soufre, SO, a été détecté par Lellouch et al. [1996], McGrath et al. [2000] et Jessup et al. [2004]. La première détection a été obtenue avec le télescope IRAM, elle n'est pas spatialement résolue et l'abondance en monoxyde de soufre relativement à SO_2 a été estimée variant entre 3 et 10 % [Lellouch et al. 1996]. Les deux autres observations ont été réalisées avec le télescope spatial Hubble et ont permis des détections localisées autour de différents volcans (Pelée, Ra, T3 et Prométhée notamment). McGrath et al. [2000] obtiennent des rapports d'abondance SO/SO_2 variant entre 3 et 21 % et Jessup et al. [2004] obtiennent des valeurs allant de 1 à 10 %. Comme dans le cas de SO_2 , la source principale de SO n'est pas clairement identifiée. Une partie des molécules pourrait provenir directement du dégazage des volcans [Zolotov et al. 1998, 1999], mais la source principale pourrait être la photolyse de SO_2 [Moses et al. 2002a]. Conjointement à SO, McGrath et al. [2000] ont détecté du soufre monoatomique, S, au dessus de Pelée, Ra et T3. Son abondance par rapport à SO_2 se situe

entre 0.3 et 0.7 % et son origine est très probablement principalement photochimique [Moses et al. 2002a].

Le disoufre, quant à lui, a uniquement été détecté au-dessus de Pelée par Spencer et al. [2000b]. Son abondance relativement au dioxyde de soufre au-dessus de ce volcan, est estimée entre 8.3 et 33 %.

Enfin, le chlorure de sodium, NaCl, a été détecté par Lellouch et al. [2003] et son abondance par rapport à SO₂ est estimée à 0.3 % lorsqu'elle est ramenée à tout le disque

- Surface :

Loin des volcans, la température diurne moyenne de la surface a été estimée à 110 ± 10 K [Schmitt et al. 1998] et la nuit, elle chute et vaut en moyenne 85 K [Orton et al. 1996, Spencer et al. 2000a, Rathbun et al. 2004].

Comme il a été précisé précédemment, la surface de Io est caractérisée par une large variété de couleurs (figure I-1 et I-2). Différentes zones très localisées sont noires et correspondent à des points chauds. Autour de ces points chauds apparaissent parfois des dépôts rouges et d'autres verts. La majeure partie de la surface, aux faibles et moyennes latitudes, est constituée de vastes étendues de couleur jaune à jaune-vert ou gris-blanc, alors que les pôles sont de teinte rouge-brun. Cependant, les molécules à l'origine de cette palette de couleurs ne sont pas encore entièrement et fermement identifiées.

Le spectre en réflectance obtenu dans la gamme du visible pour tout le disque de Io, présente une forte absorption dont l'aile s'étend entre ~400 et ~500 nm (figure I-3). Cette caractéristique spectrale a été attribuée au soufre. Cependant, le spectre du soufre orthorhombique S₈ (variété allotropique la plus stable dans les conditions terrestres) est quelque peu différent du spectre de Io (figure I-3). D'autre part des études expérimentales ont montré que l'irradiation du soufre à très basse température [Steudel et al. 1986, Hapke et al. 1989a] ainsi que les conditions de son obtention à partir de sa phase liquide (température de chauffage et temps de refroidissement) [Moses et al. 1991] pouvaient notablement modifier ses caractéristiques spectrales. Etant donné la particularité des conditions ioniennes, il est alors très probable, que le soufre soit présent à sa surface sous différentes formes allotropiques et phases physiques dont le mélange expliquerait peut-être mieux le spectre visible de Io.

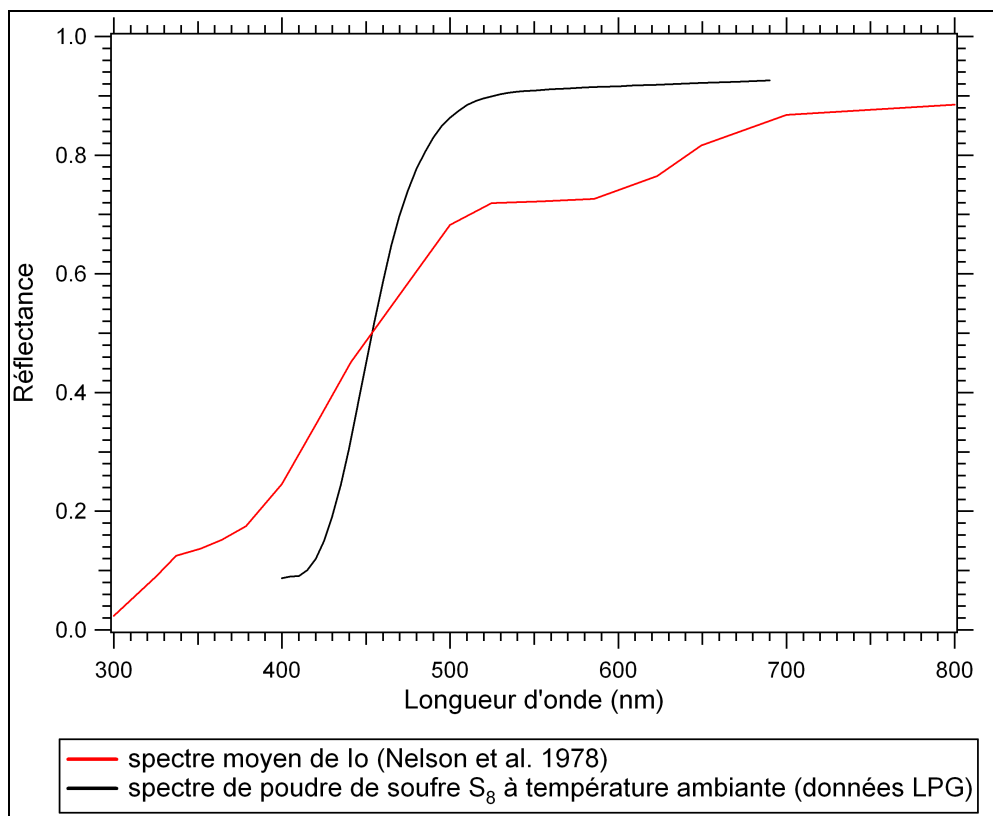


Figure I-3 : Comparaison entre le spectre moyen de réflectance de la surface de Io dans la gamme du visible (Nelson et al. 1978) et le spectre d'une poudre de soufre S₈ mesuré en réflectance (données Laboratoire de Planétologie de Grenoble)

D'autre part, les spectres infrarouges de la surface sont très largement dominés par les bandes du dioxyde de soufre, SO₂. Les différentes analyses menées jusqu'ici ont permis d'identifier et de cartographier la répartition de cette molécule sur toute la surface du satellite. Il apparaît ainsi que le givre de dioxyde de soufre recouvre quasiment toute la surface du satellite, même si suivant les endroits, son abondance ainsi que son degré de métamorphisme (taille des grains) varient [Schmitt et al. 1994, 1998, Carlson et al. 1997, Lopes-Gautier et al. 2000, Douté et al. 2001, 2002, 2004].

Quelques autres tentatives d'identification ont été proposées dans la gamme infrarouge. Cependant, la plupart d'entre elles ont été rejetées (CO₂) ou prêtent encore à controverse (H₂O, H₂S, SO₃). Une seule autre identification a pu être établie de façon suffisamment convaincante, celle de SO₂Cl₂ dilué à environ 1% dans une couche de givre de SO₂ d'un millimètre d'épaisseur et située au niveau du dépôt rouge se trouvant au sud du volcan Marduk [Schmitt et al. 2003].

La principale difficulté dans le travail d'identification d'autres molécules à la surface de Io est liée à la présence de nombreuses et intenses bandes du SO₂ dans les spectres

infrarouges du satellite. En effet, cette molécule dominant largement la surface, les autres espèces ne peuvent se trouver qu'à l'état de traces : solides purs ou molécules isolées dans une matrice de SO₂ solide ou éventuellement de soufre. A l'échelle spatiale actuelle des observations spectroscopiques (résolution > 220 km), leurs signatures spectrales sont alors généralement extrêmement faibles et difficiles à localiser, parfois même noyées dans le bruit de l'instrument ou confondues avec des modes de combinaison d'ordre supérieur de SO₂. Les indispensables confirmations expérimentales de l'identité de ces espèces n'en sont que plus difficiles à réaliser considérant le faible nombre d'informations observationnelles disponibles les concernant.

Cependant, aux arguments purement spectroscopiques peuvent s'ajouter des arguments chimiques et physico-chimiques pouvant grandement aider à trancher la question de la possible présence ou pas des molécules soupçonnées à la surface de Io.

II - Spectroscopie infrarouge : outil d'identification et d'analyse de solides moléculaires

II - Spectroscopie infrarouge : outil d'identification et d'analyse de solides moléculaires

La spectroscopie infrarouge est un outil de choix pour l'identification, la quantification et l'étude du comportement des molécules dans un solide, que ce soit pour les observations astronomiques ou les études expérimentales de caractérisation chimique et physico-chimique menées en laboratoire.

Le traitement du solide moléculaire est à présent bien établi pour de petites molécules orientationnellement ordonnées. Ses propriétés physiques et spectroscopiques peuvent être expliquées par la nature des forces intermoléculaires qui assurent sa cohésion. Ces forces sont faibles par rapport aux forces intramoléculaires (sauf dans le cas de H_2O), et par conséquent, chaque molécule du solide y conserve son identité.

Le spectre infrarouge d'un solide moléculaire présente trois régions différentes :

- la région de l'infrarouge lointain contient les phonons optiquement actifs. Ces modes sont dus aux mouvements externes de la molécule dans le cristal, c'est à dire les mouvements collectifs de translation et les librations de la molécule par rapport à son centre de gravité. Ces modes n'ont pas d'équivalent en phase gazeuse.
- la région de l'infrarouge moyen contient les modes de vibration fondamentaux de la molécule. Leurs fréquences sont proches de la phase gazeuse. Cependant, on observe généralement un décalage en fréquence pouvant parfois atteindre plusieurs dizaines de cm^{-1} , entre les modes des deux phases, ainsi que l'apparition de sous-structures pour certaines bandes. Ces effets sont le reflet de la perturbation du potentiel intramoléculaire par le champ cristallin et les interactions moléculaires.
- la région du proche infrarouge contient les harmoniques et les bandes de combinaison des vibrations fondamentales. De plus, de nouvelles bandes y sont observées par rapport à la phase gazeuse : les bandes multiphoniques. Elles sont larges et correspondent au couplage des modes de phonons avec les vibrations internes. Elles se trouvent auprès des bandes internes.

La région du proche infrarouge est peu utilisée pour l'identification de molécules dans le milieu interstellaire car les bandes de combinaison sont en général très faibles et donc difficiles à détecter en transmission à travers les microscopiques grains interstellaires. En revanche, en ce qui concerne l'étude des surfaces planétaires, les modes fondamentaux étant souvent très proches de la saturation, voire complètement saturés, du fait de l'important trajet optique des photons dans les matériaux de surface avant leur diffusion, il est possible

d'observer les modes de combinaison. De fait, la gamme privilégiée d'observation spectroscopique des surfaces planétaires est le proche infrarouge (1-3 μ m) mais parfois étendue à une partie de l'infrarouge moyen (3-5 μ m) pour les surface dépourvues de molécules hydrogénées comme Io.

Une première étape dans l'analyse spectrale des surfaces planétaires consiste à effectuer une comparaison directe entre spectres en réflexion de la surface étudiée et spectres expérimentaux mesurés soit en transmission, soit en réflexion. En effet, ces spectres expérimentaux permettent la détermination des caractéristiques d'absorption des molécules étudiées. Pour ce faire, tant pour des solides purs que pour des mélanges de molécules, des études systématiques des effets de différents paramètres physico-chimiques (température, composition, phase cristalline...) sur la position et le profil spectral des bandes d'absorption doivent être menées. Ces études permettent alors de déterminer les propriétés spectrales des molécules analysées et aussi de mettre en évidence des traceurs du contexte physico-chimique (ces traceurs sont constitués par la position de certaines bandes, leurs largeurs ou encore leurs profils spectraux). Pour les bandes de combinaison observées en réflexion, les fréquences d'absorption sont indépendantes du transfert radiatif. Cela rend possible l'analyse spectrale par comparaison directe de la position des bandes entre spectres en réflexion de la surface et spectres expérimentaux en transmission. Cette analyse permet alors d'une part d'identifier les bandes, mais aussi de préciser certains paramètres physico-chimiques (température, état de dilution ou de mélange...) dont le traceur significatif est justement la position d'une ou plusieurs bandes. Par ailleurs, une comparaison de l'intensité relative des bandes permet d'obtenir une estimation des abondances respectives en diverses molécules.

Notre étude expérimentale, dont le but est d'identifier de nouvelles molécules à la surface de Io, correspond à cette première étape de l'analyse spectrale.

Pour ce qui est de l'intensité et des profils spectraux des bandes, les spectres de laboratoire ne sont pas directement comparables aux spectres en réflexion des surfaces. L'étape suivante consiste alors à utiliser un modèle de réflectance surfacique calculant le transfert radiatif dans la couche glacée de la surface (givre de SO₂ mélangé ou pas à du soufre) en prenant en compte les caractéristiques d'absorption des solides déduites des mesures expérimentales et de l'analyse spectrale, et les caractéristiques géométriques du milieu. Après ajustement d'un certain nombre de ces paramètres optiques et géométriques, ce modèle fournit ainsi un spectre synthétique qui peut être directement comparé aux observations. C'est cette étape qui a pu être franchie pour le dioxyde de soufre et qui a permis d'obtenir une cartographie assez précise de sa répartition et de son degré de métamorphisme à

la surface de Io [Carlson et al. 1997, Lopes-Gautier et al. 2000, Douté et al. 2001, 2002, 2004]. Cette seconde étape a aussi pu être appliquée à SO_2Cl_2 [Schmitt et al. 2003] et a permis de déterminer son abondance et son état de mélange avec SO_2 dans la zone où il avait été identifié, au sud du volcan Marduk.

- **Données disponibles pour Io dans l'infrarouge proche et moyen**

- Données Voyager :

Un spectre correspondant à la moyenne de 57 observations individuelles de l'ordre de 300 km de diamètre chacune, enregistrées par le spectromètre infrarouge IRIS (Infrared Radiometer and Interferometer Spectrometer) de la sonde Voyager 1, est disponible. Il s'agit d'un spectre d'émission thermique dans le moyen infrarouge entre 200 et 900 cm^{-1} avec une résolution de 6.6 cm^{-1} (figure II-1).

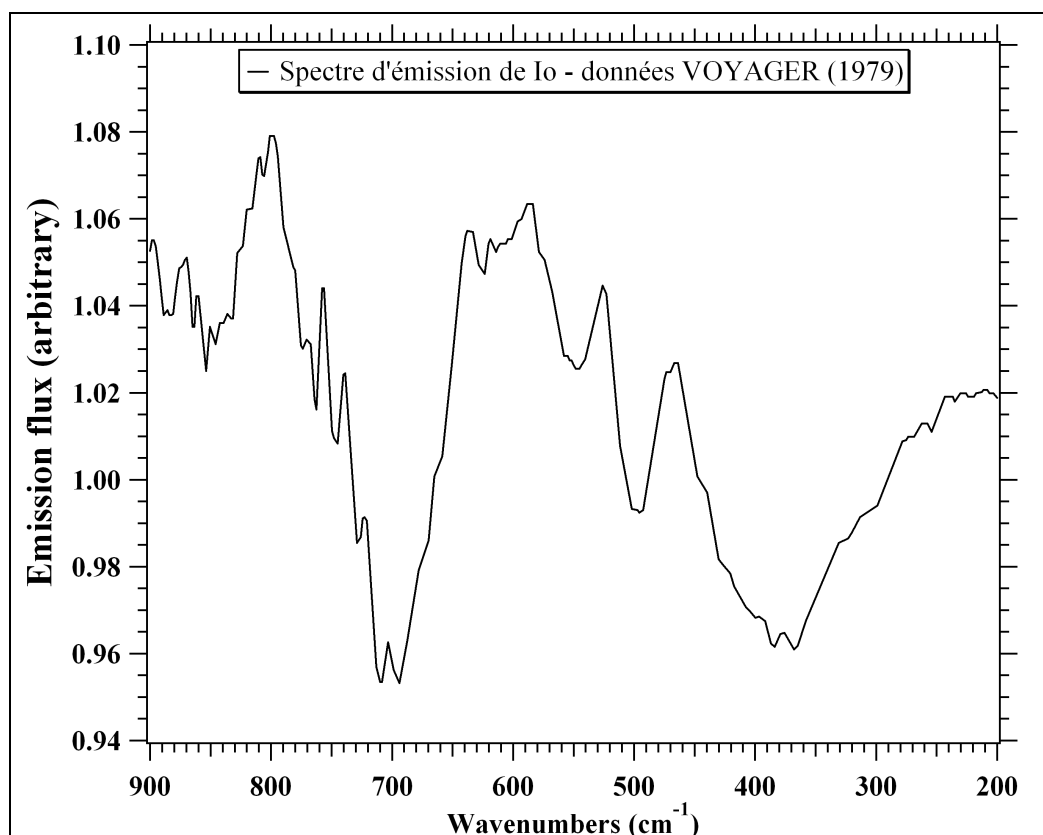


Figure II-1 : Spectre thermique de Io dans l'infrarouge moyen, enregistré par IRIS/Voyager (données NASA/JPL)

Mis à part la bande qui apparaît à 525 cm^{-1} et que l'on peut assez directement attribuer à SO_2 , aucune des bandes que l'on voit sur ce spectre n'a été clairement et définitivement attribuées. Ainsi, il est généralement admis que la bande située à 465 cm^{-1} est liée au soufre orthorhombique S_8 étant donné que sa bande fondamentale la plus forte dans l'infrarouge se situe autour de cette valeur là [Becucci et al. 1997, Eckert et al. 2003]. Par ailleurs, Khanna et al. [1995] ont proposé la molécule SO_3 qui contribuerait à la bande d'émission apparaissant à 470 cm^{-1} et à celle qui se situe à 525 cm^{-1} , mais cette attribution est peu convaincante étant donné l'absence des bandes caractéristiques de cette molécule sur les spectres mesurés dans le proche infrarouge.

- Observations ISO :

L'instrument SWS (Short Wavelength Spectrometer) de l'Observatoire Spatial Infrarouge (ISO) de l'ESA a été utilisé en octobre 1996 pour mener un ensemble d'observations de la surface de Io dans la gamme du proche infrarouge [Schmitt et al. 1998]. Les spectres obtenus englobent tout un hémisphère (la face « avant » de Io = « the leading hemisphere ») et s'étendent sur une gamme spectrale allant de 1870 à 2250 cm^{-1} ($4.45 - 5.35\text{ }\mu\text{m}$) et de 2325 à 4210 cm^{-1} ($2.375 - 4.3\text{ }\mu\text{m}$) avec une résolution spectrale variant entre 0.8 et 1.8 cm^{-1} . Sur ces spectres Schmitt et al. [1998] ont pu identifier 39 bandes dues à 9 modes différents du SO_2 solide et à quatre de ses isotopes ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$ et $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) en comparant le spectre à leurs mesures de laboratoire du SO_2 solide entre 70 et 150 K [Schmitt et al. 1994].

- Observations UKIRT :

Le spectromètre CGS4 (Cooled Grating Spectrometer n°4) du télescope UKIRT installé sur le mont Mauna Kea à Hawaï a lui aussi été mis à contribution dans le cadre du programme d'observations infrarouge de la surface de Io par l'équipe de B. Schmitt (Collaboration E. Lellouch, T. Geballe). Sa gamme spectrale s'étend de 1 à $5\text{ }\mu\text{m}$ ($2000 - 10000\text{ cm}^{-1}$) avec une résolution spectrale variant entre 5.10^{-3} et $7.10^{-4}\text{ }\mu\text{m}$, mais l'observation est limitée aux fenêtres infrarouges accessibles depuis le sol (figures II-2 et II-5). Toutefois, malgré cette limitation, CGS4 a fourni des spectres hémisphériques d'excellente qualité (les meilleurs à l'heure actuelle), parfaitement exploitables pour l'analyse de la surface de Io.

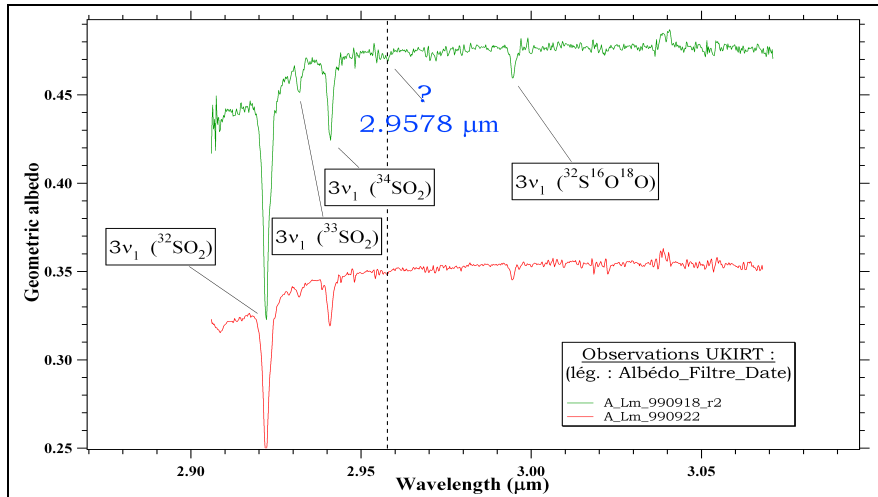


Figure II-2 : Spectres infrarouges UKIRT de Io mesurés le 18 et le 22 septembre 1999 – présentation de la bande à 2.9578 μm observée sur Io et non encore attribuée (données CGS4/UKIRT)

- Données NIMS/Galileo :

Durant différentes orbites effectuées par la sonde Galileo autour de Jupiter, le spectro-imageur NIMS (Near Infrared Mapping Spectrometer) embarqué par la sonde, a enregistré plusieurs images spectrales de la surface de Io couvrant à chaque fois environ un hémisphère aux longitudes éclairées ou plongées dans la nuit.

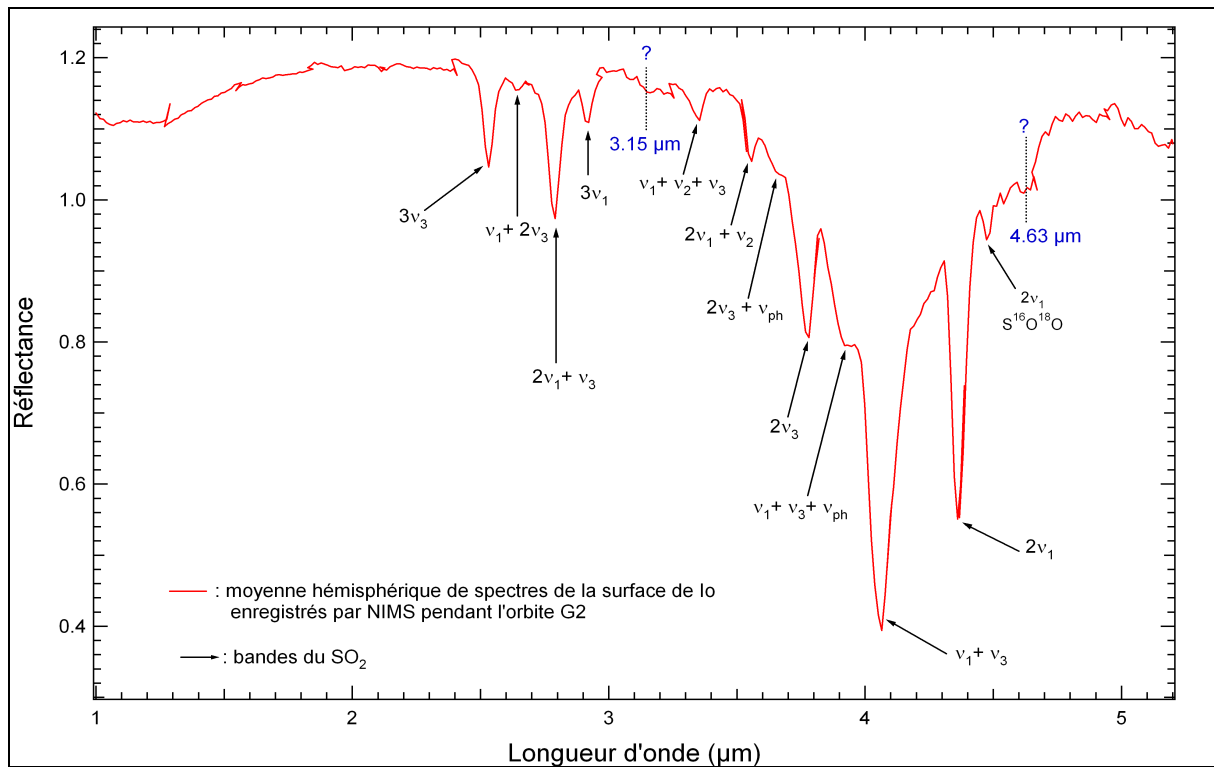


Figure II-3 : Moyenne hémisphérique de spectres infrarouges de la surface de Io enregistrés par NIMS durant l'orbite G2 – les bandes principales du SO₂ sont indiquées sur le spectre, ainsi que deux bandes détectées sur les spectres mais non encore attribuées.

Parmi ces images, celles qui nous intéressent plus particulièrement pour l'identification d'espèces chimiques à la surface du satellite, sont les images obtenues avec la plus haute résolution spectrale que permettait l'instrument NIMS. Ces dernières couvrent la gamme 0.7 – 5.2 μm (1920 – 14300 cm^{-1}) avec une résolution spectrale de 0.0250 μm pour les longueurs d'onde supérieures à 1 μm et de 0.0125 μm pour les longueurs d'onde inférieures à 1 μm . Ces données présentent une résolution spatiale modeste variant approximativement entre 100 et 600 km suivant l'altitude d'observation.

Le cube image sur lequel nous avons principalement porté notre attention a été généré lors de l'orbite G2 en septembre 1996 (figure II-3). Sa résolution spatiale est de 220 km par pixel et il couvre tout un hémisphère de Io comprenant notamment les volcans Prométhée, Culan, Marduk et Pelée (au moment de l'observation, le point de la surface au nadir de la sonde était situé près de l'équateur et à 210° ouest). Ce cube image a été choisi car parmi toutes les données calibrées dont nous disposons, c'est celui qui présente le meilleur rapport signal/bruit et qui est de ce fait, le plus propice à l'analyse spectrale.

• Bandes infrarouges non encore attribuées

Les spectres infrarouges de la surface de Io sont tous largement dominés par les bandes du dioxyde de soufre. Toutefois, certaines faibles bandes non attribuables à SO_2 ont pu y être identifiées, et mis à part le cas de la bande à 3.922 μm attribuée à SO_2Cl_2 [Schmitt et al. 2003], les molécules responsables de ces bandes n'ont toujours pas été identifiées (figures II-2, II-3 et II-5).

Le tableau qui suit présente un récapitulatif de ces bandes :

| Longueur d'onde (μm) | Nombre d'onde (cm^{-1}) | Observations | Attribution |
|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 2,958 | 3381 | UKIRT | ? |
| 3,15 | 3175 | NIMS (Smythe et al. 2003) + ISO | ? |
| 3,922 | 2550 | NIMS (Schmitt et al. 2003) | SO_2Cl_2 |
| 4,619 | 2165 | NIMS (Soderblom et al. 1999) | ? |
| 4,64 | 2155 | UKIRT (bande large) | ? |
| 12,5 | 800 | IRIS | ? |
| 15,6 | 641 | IRIS | ? |
| 17,1 | 585 | IRIS | ? |
| 19,05 | 525 | IRIS | SO_2 |
| 21,5 | 465 | IRIS | S_8 ? |

Tableau II-4 : Tableau récapitulant les bandes infrarouges identifiées sur les spectres de la surface de Io mais non encore attribuées

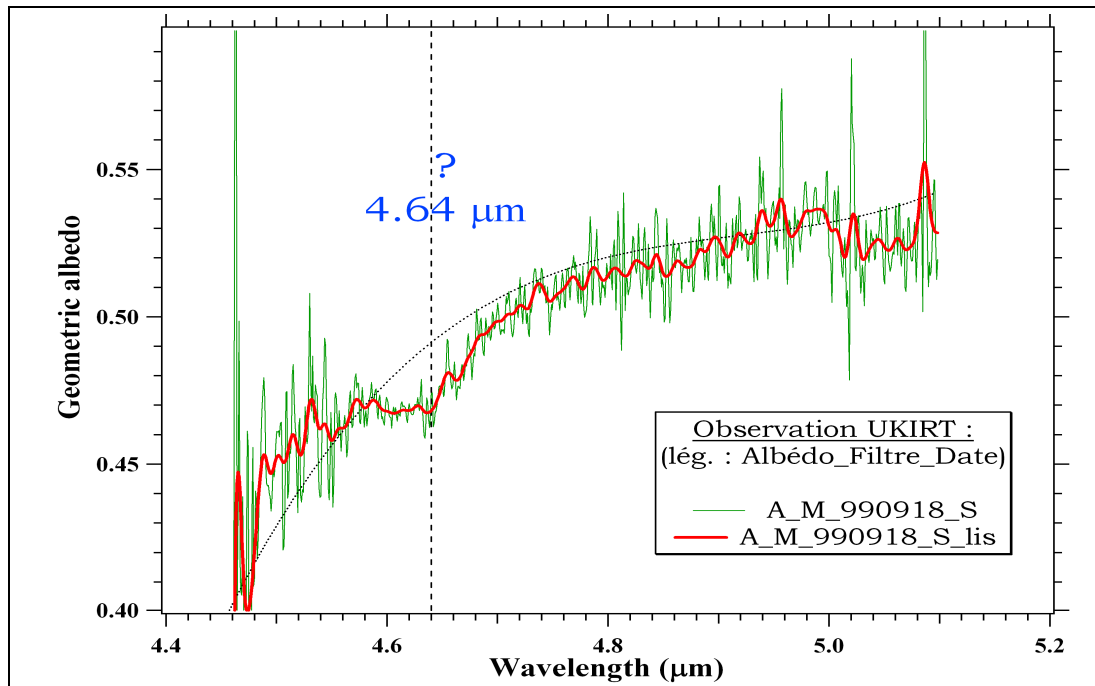


Figure II-5 : Spectre infrarouge UKIRT de Io mesuré le 18 septembre 1999 – présentation de la bande à 4.64 μm observée sur Io et non encore attribuée (données CGS4/UKIRT)

**III - Modélisation et calculs
thermochimiques des condensats et gaz
produits par les volcans ioniens**

III - Modélisation et calculs thermochimiques des condensats et gaz produits par les volcans ioniens

1- Travaux antérieurs et but de l'étude :

Etant donné l'activité intense du volcanisme sur Io et le renouvellement « rapide » de sa surface, mieux comprendre quelles molécules peuvent être produites par les volcans et en quelles quantités relatives, aidera à mieux prévoir ce qui peut se retrouver à la surface et à mieux comprendre les observations actuelles. C'est dans cette optique que nous avons entrepris cette étude thermodynamique de la production volcanique ionienne.

Zolotov et al. [1998, 1999, 2000, 2001 et Fegley et al. 2000] ont initié un premier type de modélisation des gaz s'échappant des volcans de Io. Leur modèle considère la phase gazeuse juste à la sortie de l'évent d'un volcan, juste au moment où l'équilibre thermochimique est atteint. Par soucis de simplification et étant donné les observations disponibles de l'atmosphère et du tore de plasma de Io, les auteurs ne considèrent que les éléments les plus volatils susceptibles de s'échapper des volcans, c'est à dire les molécules composées d'au moins l'un des atomes qui suivent : S, O, Na, Cl, K et dans une moindre mesure H.

Par une méthode classique de minimisation d'enthalpie libre globale du système, les calculs à l'équilibre donnent la composition globale des phases gazeuse et condensée qui se forment dans les conditions thermodynamiques fixées au départ. Ces conditions concernent la température, la pression et les abondances atomiques relatives qui composent le système juste à la sortie de l'évent. Malheureusement, aucune mesure directe de ces paramètres n'est disponible pour Io. Ainsi, pour chaque série de calculs, les auteurs ont fait varier un seul paramètre sur un intervalle de valeurs préalablement choisi, en fixant dans le même temps des valeurs nominales pour tous les autres paramètres.

A partir d'observations de la surface réalisées dans l'infrarouge thermique et le proche infrarouge, des températures ont été estimées au niveau de plusieurs points chauds. La gamme de températures obtenue varie entre 300 K et plus de 1700 K. Les températures les plus faibles sont des moyennes, elles correspondent à des zones plus ou moins étendues autour d'un point chaud qui, lui, est à une température plus élevée. Les températures les plus élevées concernent des points chauds mieux « individualisés » et indiquent la probable présence de laves silicatées voire même mafiques et ultramafiques. Zolotov et al. [1999, 2000, 2001] ont

effectué leurs calculs pour des températures variant entre 1000 et 2000 K et ont choisi une température nominale de 1500 K.

Les abondances atomiques relatives sont estimées à partir des observations de SO₂ et S₂ au-dessus de quelques volcans, dont principalement Pelée, pour ce qui concerne le rapport O/S, et à partir des compositions du tore de plasma pour ce qui concerne Cl/S, Na/S et K/S. Zolotov et al. ont étudié les gammes de compositions suivantes :

O/S = [0.01 , 2] ; Cl/S = [0.01 , 0.2] ; Na/S = [10⁻⁵ , 0.2] ; K/Na = 10 ; H/S = [10⁻²⁰ , 0.1]
avec ces valeurs nominales : O/S = 1, Na/S = 0.05, Cl/S = 0.04, K/S = 0.005 et H/S = 10⁻²⁰.

La pression constitue la grande inconnue des éruptions ioniennes. L'atmosphère de Io est très ténue et se concentre autour des volcans, caldeira et lacs de lave dont s'échappent des quantités plus ou moins importantes de gaz. La pression moyenne dans ces sortes de « bulles atmosphériques » varie suivant les observations entre quelques nanobars et quelques dizaines de nanobars. Mais ces valeurs ne permettent pas de remonter à la pression à laquelle se trouvait le gaz juste à la sortie de l'évent du volcan. Cette dernière ne correspond pas non plus à la pression dans la chambre magmatique ; à ce niveau là, le système est chimiquement beaucoup plus complexe et ne correspond pas au système que tente de modéliser les travaux de Zolotov et al. Ces derniers ont donc choisi d'étudier une vaste gamme de pressions variant entre 10⁻⁸ et 100 bars et une pression nominale de 1 bar.

L'un des buts des travaux exposés par Zolotov et al. [1998a, 1998b, 1999, 2000, 2001] est de prédire et de quantifier les gaz majeurs issus des volcans et de confronter leurs résultats à ceux des observations de l'atmosphère de Io et tout particulièrement aux observations réalisées au niveau de Pelée. Ces données observationnelles concernent quatre molécules ayant notamment été détectées au dessus de Pelée [Mc Grath et al. 2000 et Spencer et al. 2000b] : SO₂, SO, S(g) et S₂.

Malheureusement, les calculs qu'effectuent Zolotov et al. [2000, 2001] à partir de ces données pour remonter à la température, la pression et l'abondance en oxygène du système, sont non seulement discutables d'un point de vue thermodynamique, mais surtout ils ne prennent pas toujours en compte l'importance de la photochimie dans la production de S(g) et SO et la perte de S₂ [Moses et al. 2002a], ni ne considèrent l'expansion gazeuse et la diminution de la pression et de la température et les modifications que cela entraîne sur le déplacement de certains équilibre gazeux impliquant SO, S₂O et SO₂ notamment. En réalité, ce modèle thermodynamique n'est qu'une première étape dans la modélisation de l'atmosphère ionienne. Trop d'inconnues subsistent sur la valeur des paramètres régissant le système pour pouvoir en

faire un réel outil quantitatif. De plus, pour pouvoir confronter quantitativement les observations au modèle, il est nécessaire de prendre en compte les réactions chimiques et photochimiques qui surviennent pendant l'expansion gazeuse et qui peuvent grandement modifier la composition atmosphérique [Moses et al. 2002a et 2002b].

Nous n'avons pas pour but d'étudier l'atmosphère de Io, mais sa surface. La modélisation thermodynamique telle que proposée par Zolotov et al. va nous servir à avoir une meilleure idée du type de molécules libérées par les volcans et à étudier leur comportement en fonction des différents paramètres introduits et sur des gammes de valeurs élargies.

Aux côtés de la phase gazeuse, les simulations de Zolotov et al. font aussi apparaître quelques condensats tels que le soufre, le sulfate de sodium, et le chlorure de sodium. De plus, nous savons que les températures d'éruption supérieures à 1500 K correspondent très probablement à un volcanisme basaltique, voire même mafique et ultramafique pour les températures les plus élevées. Nous avons donc décidé d'enrichir le modèle en incluant silicium, Si, magnésium, Mg et fer, Fe, dans les calculs, en plus de S, O, Na, Cl et K. L'ajout de ces éléments lourds modifierait inmanquablement la phase condensée mais ce modèle simplifié n'est pas adapté pour pouvoir véritablement étudier et prédire la nature des solides qui se condensent après éruption et pour comprendre les interactions qui existent entre phase gazeuse et phases condensées.

Des travaux ont été menés sur les volcans terrestres afin d'étudier le refroidissement des gaz volcaniques (magmatiques et fumerolliens) [Le Guern 1988, Quisefit et al.1989 et références s'y trouvant]. Ces études combinent analyses de terrain et modélisation thermodynamique. Elles ont montré que les gaz volcaniques ont non seulement tendance à se rapprocher de l'équilibre à leur température d'émission, mais qu'ensuite ils évoluent en système ouvert en échangeant avec l'extérieur de l'énergie (refroidissement) et de la matière (condensations) et que ce système est très bien reproduit par une modélisation thermodynamique dite « modélisation avec fractionnement ».

Suivre le refroidissement du système signifie tenir compte de la formation éventuelle de condensats à chaque nouveau pas de température et donc, tenir compte de l'appauvrissement de la phase gazeuse en certains éléments à chaque nouvelle étape de calcul de l'équilibre thermochimique. L'analogie qui existe entre ce processus et une distillation chimique donne ce terme de « modélisation avec fractionnement ».

Nous avons appliqué ce type de modélisation, déjà éprouvé pour les volcans et fumerolles terrestres, à Io en testant diverses gammes de température et diverses valeurs de

pression et de compositions atomiques initiales. D'abord sans inclure les éléments lourds Si, Mg et Fe et ensuite en les rajoutant au système. Cela afin de pouvoir mieux prédire la condensation de certains matériaux au voisinage des volcans et afin d'observer l'éventuelle modification que le refroidissement peut induire sur la composition gazeuse.

2- Principe des modélisations entreprises et paramètres introduits :

Tous les calculs et modélisations réalisés dans le cadre de cette étude, ont été effectués en collaboration avec Bertrand Cheynet (Thermodata©, Grenoble) à l'aide de la base de données thermochimiques COACH et du logiciel de calcul d'équilibres thermochimiques GEMINI, tous deux développés conjointement par Thermodata©, l'INPG (Institut National de Physique de Grenoble) et le CNRS.

Le principe général des calculs d'équilibre thermochimique consiste à utiliser une méthode de minimisation du potentiel thermodynamique du système, sous pression ou volume constant. La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation utilisant un algorithme de « recherche directe », adaptée au cas des équilibres chimiques. Le minimum du potentiel est recherché en tenant compte de deux contraintes : 1- le bilan de matière doit être conservé et 2- la quantité de chacune des espèces doit être non négative.

Pour réaliser le calcul de minimisation, le programme est relié à une banque de données dans laquelle sont stockées les propriétés thermochimiques (enthalpie de formation, chaleur spécifique et entropie standard) d'un maximum d'espèces chimiques pouvant intervenir dans l'équilibre (voir annexe).

L'utilisateur du programme doit simplement définir l'état du système pour lequel il recherche l'équilibre, c'est à dire définir le bilan atomique, la température, la pression et la précision de calcul.

Cependant, il faut être conscient que les calculs sont totalement tributaires de la base de données utilisée. La base de données de Thermodata est très complète et sa fiabilité a déjà été éprouvée dans divers domaines dont la volcanologie [Le Guern 1989, Quisefit et al. 1989]. Néanmoins, cette étude nous a permis d'actualiser et d'améliorer certaines données concernant des produits soufrés tels que les sulfates et sulfures d'alcalin, ainsi que certains chlorures soufrés.

Comme précisé dans le paragraphe introductif de ce chapitre (III-1), nous avons entrepris deux types de modélisation. Une « modélisation simple » s'appuyant en partie sur

les travaux de Zolotov et al. [1999, 2000] et une « modélisation avec fractionnement » utilisant une méthode de calcul appliquée aux volcans terrestres. Nous allons donc détailler les paramètres choisis pour chaque modèle et expliquer la spécificité de chacun.

a- Modélisation simple :

Cette modélisation nous a servi dans un premier temps à nous assurer de la fiabilité de la base de données de Thermodata, en reproduisant les mêmes modélisations que Zolotov et al. [1999, Fegley et al. 2000] et en comparant les résultats obtenus à ceux présentés par ces derniers.

Ensuite, étant donné le manque de données précises concernant les paramètres régissant les systèmes volcaniques ioniens et la diversité de ces derniers, il était nécessaire d'élargir la gamme de variation de certains paramètres et de tester les systèmes avec différentes valeurs nominales. Cela afin d'avoir une meilleure idée de l'influence de chaque paramètre sur la composition globale du système et tout particulièrement sur les espèces gazeuses les plus abondantes et sur les condensats.

Les paramètres introduits sont donc, les suivants :

$T = [500, 2500 \text{ K}]$, valeurs nominales = 1440, 1500 et 1760 K

$P = [0.1013, 3.202 \cdot 10^7 \text{ Pa}] = [10^{-6}, 316 \text{ atm}]$,

Valeurs nominales de pression = $1.013 \cdot 10^3$ et $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 10^{-2}$ et 1 atm

$n(S) = 1 \text{ mole}$

$O/S = [0.01, 3]$, valeurs nominales = 1 et 1.5

$Cl/S = [0.01, 0.2]$, valeur nominale = 0.04

$Na/S = [10^{-5}, 0.2]$, valeur nominale = 0.05

$K/Na = 10$

$H/S = [10^{-10}, 0.1]$, valeur nominale = 0

La précision de calcul choisie est de 10^{-12} sur les valeurs de compositions molaires obtenues.

b- Modélisation avec fractionnement :

Avec ce type de modélisation, un seul paramètre varie au cours du calcul : la température. Il faut donc fixer la pression et les abondances atomiques relatives du système global initial, et indiquer une température de départ, T_d , qui correspondra à la température

d'éruption ou de dégazage initial, une température finale, T_f , à atteindre par refroidissement progressif et un pas de température, ΔT , qui définira les étapes intermédiaires de ce refroidissement. Cette modélisation correspond toujours à un modèle d'équilibre thermodynamique, seulement, en partant de la température la plus élevée, T_d , elle consiste, à chaque nouveau pas de température, à soustraire des calculs la « matière » qui s'est condensée à l'étape précédente. Les valeurs des abondances atomiques s'en trouvent ainsi modifiées pour chaque nouvelle étape du calcul.

Etant donné les données thermodynamiques disponibles pour la plupart des molécules répertoriées et le manque de données concernant tout particulièrement la chaleur spécifique, C_p , à basse température, la température finale de refroidissement, T_f , ne pouvait être choisie inférieure à 298 K. Par contre, nous avons pu tester une large gamme de températures de départ, T_d , allant de 750 à 2500 K. Le pas de température a lui, toujours été choisi égal à 20 K.

Dans un premier temps, nous avons appliqué ce type de modélisation à un système ne contenant que les éléments les plus volatils, c'est à dire un système composé de S, O, Cl, Na et K uniquement. Ensuite, nous avons ajouté au système Si, Mg et Fe.

- Système S-O-Cl-Na-K :

Pour simuler diverses conditions volcaniques et suite aux résultats de la simulation simple, nous avons testé différentes températures de départ, T_d , différentes pressions et différentes abondances relatives de l'oxygène par rapport au soufre. Les trois autres paramètres, à savoir Na/S, Cl/S et K/S, étaient identiques pour toutes les séries.

Les paramètres introduits ont donc, suivant les cas, les valeurs indiquées ci-dessous :

$$T_d = 2500 \text{ ou } 2000 \text{ ou } 1500 \text{ ou } 1000 \text{ ou } 750 \text{ K, } \Delta T = 20 \text{ K, } T_f = 298 \text{ K}$$

$$P = 10.13, 1.013 \cdot 10^{-3}, 1.013 \cdot 10^{-5}, 1.013 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} = 10^{-4} \text{ ou } 0.01 \text{ ou } 1 \text{ ou } 10 \text{ atm}$$

$$n(S) = 1 \text{ mole}$$

$$O/S = 1 \text{ ou } 1.5 \text{ ou } 2$$

$$Cl/S = 0.04$$

$$Na/S = 0.05$$

$$K/Na = 10$$

La précision de calcul choisie est de 10^{-12} sur les valeurs de compositions molaires obtenues.

- Système S-O-Cl-Na-K-Si-Fe-Mg :

Afin, d'introduire des valeurs plausibles d'abondances atomiques concernant Si, Mg et Fe, nous nous sommes appuyés sur la composition moyenne de quatre types de silicates terrestres : les tholéites, les basaltes alcalins, les komatites et les dunites. Les premiers et deuxièmes types de silicates correspondent à des laves basiques et à des températures de fusion variant en général entre 1400 et 1600 K. Les komatites et dunites correspondent à un volcanisme ultramafique (= chargées en magnésium) et à des températures dépassant en général 1800 K. Les komatites sont en général associées à l'environnement de la terre primitive et les dunites sont composées d'olivine pure ((Mg, Fe)₂SiO₄).

| Abondances massiques en oxydes | Tholéite | Basalte alcalin | Komatite | Dunite |
|---------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| SiO ₂ | 50.71 | 44.80 | 47.10 | 40.20 |
| MgO | 4.68 | 11.07 | 29.60 | 43.20 |
| Al ₂ O ₃ | 14.48 | 13.86 | 4.04 | 0.80 |
| TiO ₂ | 1.70 | 1.96 | 0.24 | 0.20 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.89 | 2.91 | 12.80 | 1.90 |
| FeO | 9.07 | 9.63 | 0 | 11.90 |
| CaO | 8.83 | 10.61 | 5.44 | 0.80 |
| Na ₂ O | 3.16 | 3.19 | 0.46 | 0.30 |
| K ₂ O | 0.77 | 1.09 | 0.09 | 0.10 |
| Autres | 1.62 | 1.45 | 0.27 | 0.70 |
| Total | 99.91 % | 100.12 % | 100.04 % | 100.10 % |

Tableau III-1 : Composition de roches volcaniques en oxydes (données Schaefer et al. 2004)

Nous avons utilisé les données de Schaefer et al. [2004] (voir tableau III-1) pour déduire les abondances atomiques relatives à l'oxygène, du silicium, du magnésium et du fer dans des échantillons types des quatre catégories de silicates précédentes. Nous avons pu constater ainsi que les abondances en fer et en silicium différaient peu d'une catégorie de silicate à l'autre : Fe/O ~0.065 et Si/O ~0.275. Par contre, l'abondance en magnésium relativement à l'oxygène varie entre 0.042 pour l'échantillon de tholéite et 0.399 pour l'échantillon de dunite. Cela nous a amené à tester trois valeurs nominales différentes pour le magnésium : Mg/O = 0.05 ou 0.1 ou 0.5. Ces valeurs permettent ainsi de simuler trois types de volcanisme : un volcanisme à silicates basiques, un volcanisme basaltique et un volcanisme ultramafique.

Etant donné les températures élevées auxquelles correspondent les types de volcanisme qui précèdent, nous n'avons testé que des températures T_d supérieures à 1500 K. De plus, étant donné que l'ajout de Si, Fe et Mg au système allait inmanquablement consommer de l'oxygène pour former les silicates et allait donc appauvrir la phase gazeuse en cet élément, nous avons opté pour trois valeurs différentes du rapport O/S : 1.5, 2 et 10. Au final, les valeurs des différents paramètres introduits dans les simulations sont les suivants :

$$T_d = 2500 \text{ ou } 2000 \text{ ou } 1750 \text{ ou } 1500 \text{ K}, \quad \Delta T = 20 \text{ K}, \quad T_f = 298 \text{ K}$$

$$P = 1.013 \cdot 10^{-5}, 1.013 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} = 1 \text{ ou } 10 \text{ atm}$$

$$n(S) = 1 \text{ mole}$$

$$O/S = 1.5 \text{ ou } 2 \text{ ou } 10$$

$$Mg/O = 0.05 \text{ ou } 0.1 \text{ ou } 0.5$$

$$Si/O = 0.275$$

$$Fe/O = 0.065$$

$$Cl/S = 0.04$$

$$Na/S = 0.05$$

$$K/Na = 10$$

La précision de calcul choisie est là aussi de 10^{-12} sur les valeurs de compositions molaires obtenues.

3- Résultats et discussion :

a- Modélisation simple :

Les différentes simulations effectuées montrent que les composés gazeux majeurs sont SO_2 , S_2 , S_2O , SO , $NaCl_{(g)}$ et dans une moindre mesure $KCl_{(g)}$ et $Na_{(g)}$, quel que soit le jeu de paramètres utilisé. Les proportions de ces gaz sont variables suivant les conditions appliquées, mais les quatre premiers fonctionnent « en couples ». Le couple le plus abondant et dominant largement le reste des espèces est toujours $SO_2//S_2$. Ensuite, viennent le couple $SO//S_2O$ et $NaCl_{(g)}$ dont les fractions volumiques (rapportées au gaz total) respectives varient entre 0.1 et 10 % sauf dans les cas extrêmes (température inférieure à ~1000 K ou O/S supérieur à 3 par exemple). Et enfin, $KCl_{(g)}$ qui, étant donné que le rapport K/Na est toujours choisi égal à 10, est toujours 10 fois moins abondant que $NaCl_{(g)}$, et $Na_{(g)}$ qui, pourvu que la température ne soit pas trop faible et la pression trop élevée, peut dépasser 1 % en fraction volumique.

A température fixe prise entre 1200 et 2200 K, le rapport d'abondance S_2/SO_2 est assez peu sensible à la pression et il est quasi constant sur une large gamme de températures allant de 1100 à 2500 K pour une pression de 1 atm et de 800 à 1800 K pour 0.01 atm. Par contre, ce rapport est fortement déterminé par la fraction atomique O/S (figures III-1, III-2 et III-3). Pour reproduire les différentes abondances observées au dessus de divers volcans ioniens [Spencer et al. 2000, Jessup et al. 2004], la fraction atomique O/S doit impérativement être supérieure à 1.

De plus, étant donné que les modèles photochimiques [Moses et al. 2002] montrent que le rapport S_2/SO_2 n'est pas beaucoup modifié par les réactions photochimiques, il est possible d'estimer grossièrement la plage de valeurs de O/S correspondant aux observations. Pour Pelée, S_2/SO_2 est estimé variant entre 0.083 et 0.33 [Spencer et al. 2000]. Cela signifie que dans le cas de ce volcan O/S doit être pris variant entre 1.2 et 1.7. Pour Prométhée et plusieurs autres volcans, S_2 n'a pas été détecté et le rapport S_2/SO_2 a donc été estimé par les auteurs comme étant inférieur à 0.005 [Jessup et al. 2004]. Pour ce type de volcans, un rapport O/S égal à 2 sera le plus approprié. En effet, au-delà de 2, le dioxygène O_2 devient une espèce prépondérante et cette molécule n'a, pour l'instant, pas été détectée dans l'atmosphère de Io bien qu'elle soit pourtant favorisée par les réactions photochimiques [Moses et al. 2002].

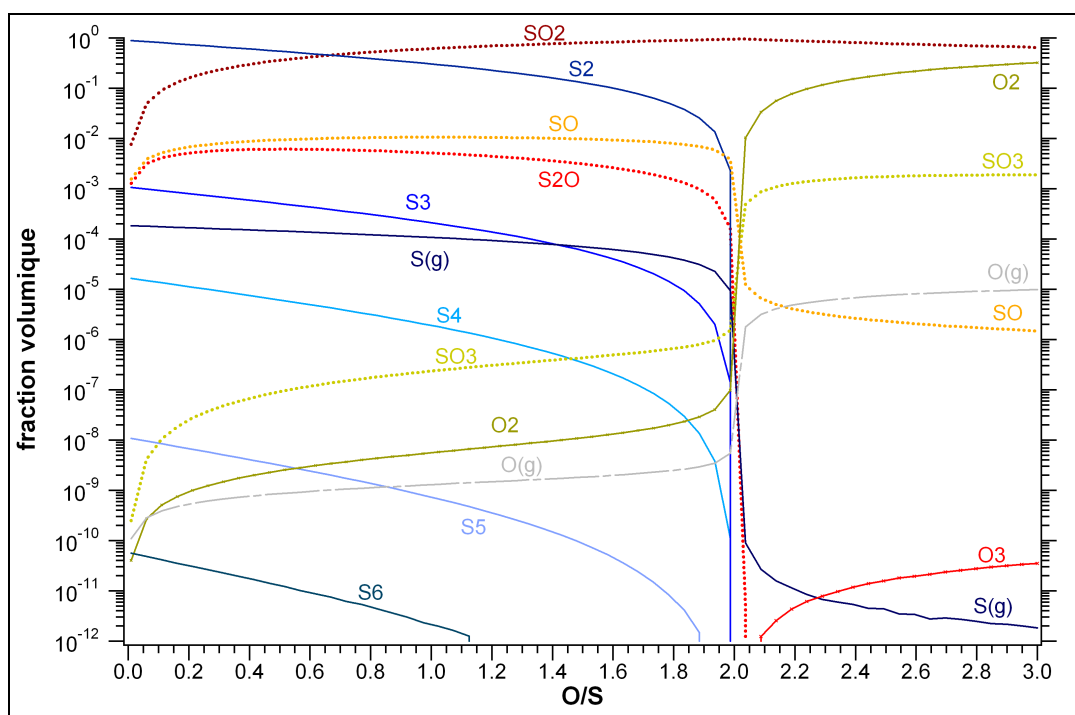


Figure III-2 : Modélisation simple montrant la variation des abondances des gaz composés de soufre et/ou d'oxygène en fonction de la fraction atomique O/S

Cas où $T = 1440$ K, $P = 0.01$ atm, $Cl/S = 0.04$, $Na/S = 0.05$, $K/S = 0.005$

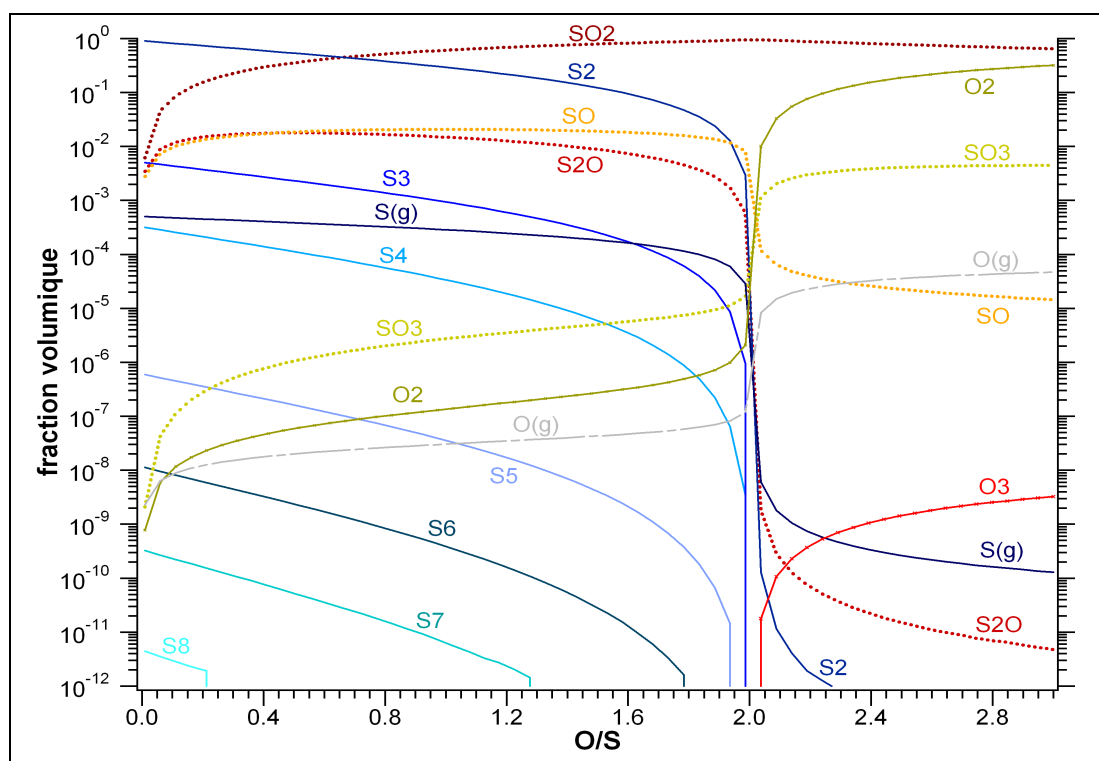


Figure III-3 : Modélisation simple montrant la variation des abondances des gaz composés de soufre et/ou d'oxygène en fonction de la fraction atomique O/S
Cas où $T = 1760 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{Cl/S} = 0.04$, $\text{Na/S} = 0.05$, $\text{K/S} = 0.005$

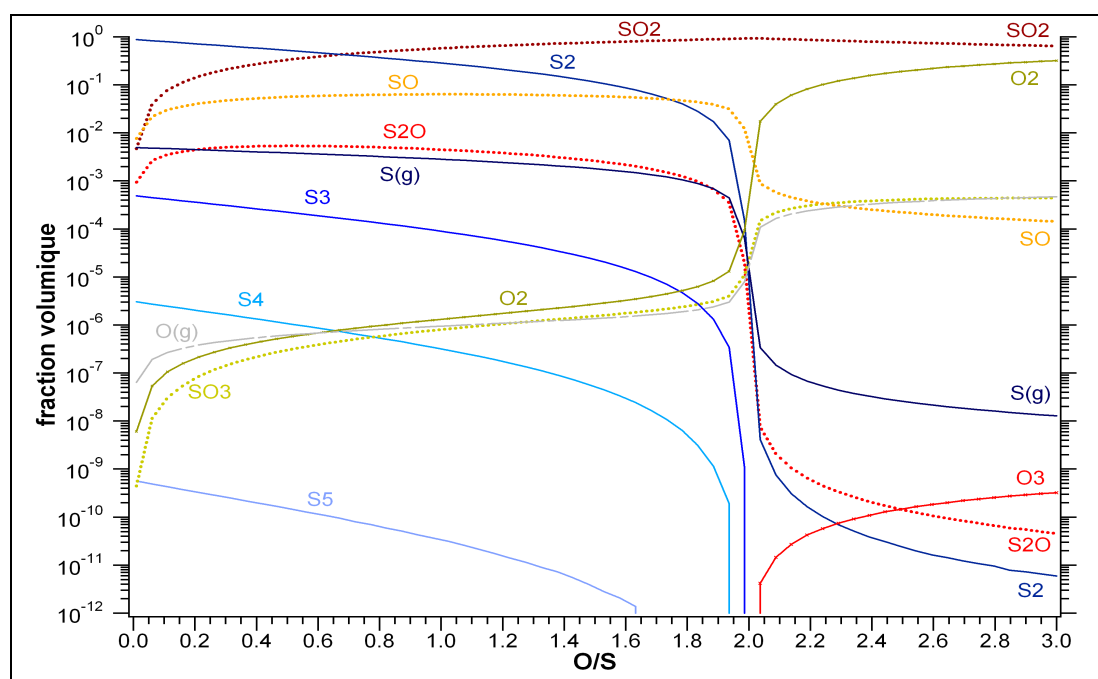


Figure III-4 : Modélisation simple montrant la variation des abondances des gaz composés de soufre et/ou oxygène en fonction de la fraction atomique O/S
Cas où $T = 1760 \text{ K}$, $P = 0.01 \text{ atm}$, $\text{Cl/S} = 0.04$, $\text{Na/S} = 0.05$, $\text{K/S} = 0.005$

Le deuxième couple de molécules retenant l'attention, SO//S₂O, est lui, très sensible à la température et à la pression et dans une moindre mesure au rapport atomique O/S (figures III-2, III-3 et III-4). Ainsi, à pression constante, baisser la température renforce S₂O (figure III-7), alors qu'à température fixe, la diminution de la pression renforce SO (figures III-5 et III-6).

Cela résulte en réalité, de l'équilibre thermodynamique existant entre les deux molécules et faisant intervenir SO₂ :



Dans le cadre des systèmes gazeux étudiés et pourvu que O/S soit supérieur à 1, SO₂ peut être considéré comme constant, car largement plus abondant que SO et S₂O. Par contre, cet équilibre [1] détermine complètement les abondances relatives de SO et S₂O. L'équilibre [1] est clairement dépendant de la pression et en vertu de la loi de Le Châtelier, une diminution de la pression déplacera l'équilibre dans le sens de l'augmentation de la quantité de gaz et donc dans le sens de la formation de SO. Par ailleurs, l'enthalpie standard de formation de SO vaut 4.89 kJ/mol, celle de S₂O vaut -56.52 kJ/mol et celle de SO₂, vaut -297.01 kJ/mol. L'enthalpie standard de la réaction qui mène à la formation de SO est donc positive. Par conséquent, cette réaction est endothermique et elle est favorisée par une élévation de la température.

Etant donné l'effet opposé de la diminution de la température et celle de la pression sur cet équilibre, il est difficile de réellement prédire l'effet d'une expansion gazeuse sur le couple SO//S₂O. Cependant, à l'aide d'un modèle de photochimie atmosphérique, Moses et al. [2002] montrent que S₂O est assez vite détruit par photolyse (constante de temps photochimique de l'ordre de la dizaine de minutes) en formant SO notamment, alors que SO a lui une durée de vie beaucoup plus importante. Cette influence de la photochimie peut expliquer la non détection de S₂O dans l'atmosphère de Io, au dessus des volcans, alors que SO, lui, est observé [Lellouch et al. 1996, McGrath 2000]. Cependant, à cause de l'expansion gazeuse, et même si la photochimie ne modifie pas beaucoup le rapport d'abondance SO/SO₂, il n'est pas possible d'utiliser les valeurs déduites des observations (globales ou localisées) de l'atmosphère de Io pour directement remonter aux conditions de température ou de pression qui prévalent au niveau de l'évent, juste au moment où les molécules sont libérées par le volcan et sont à l'équilibre.

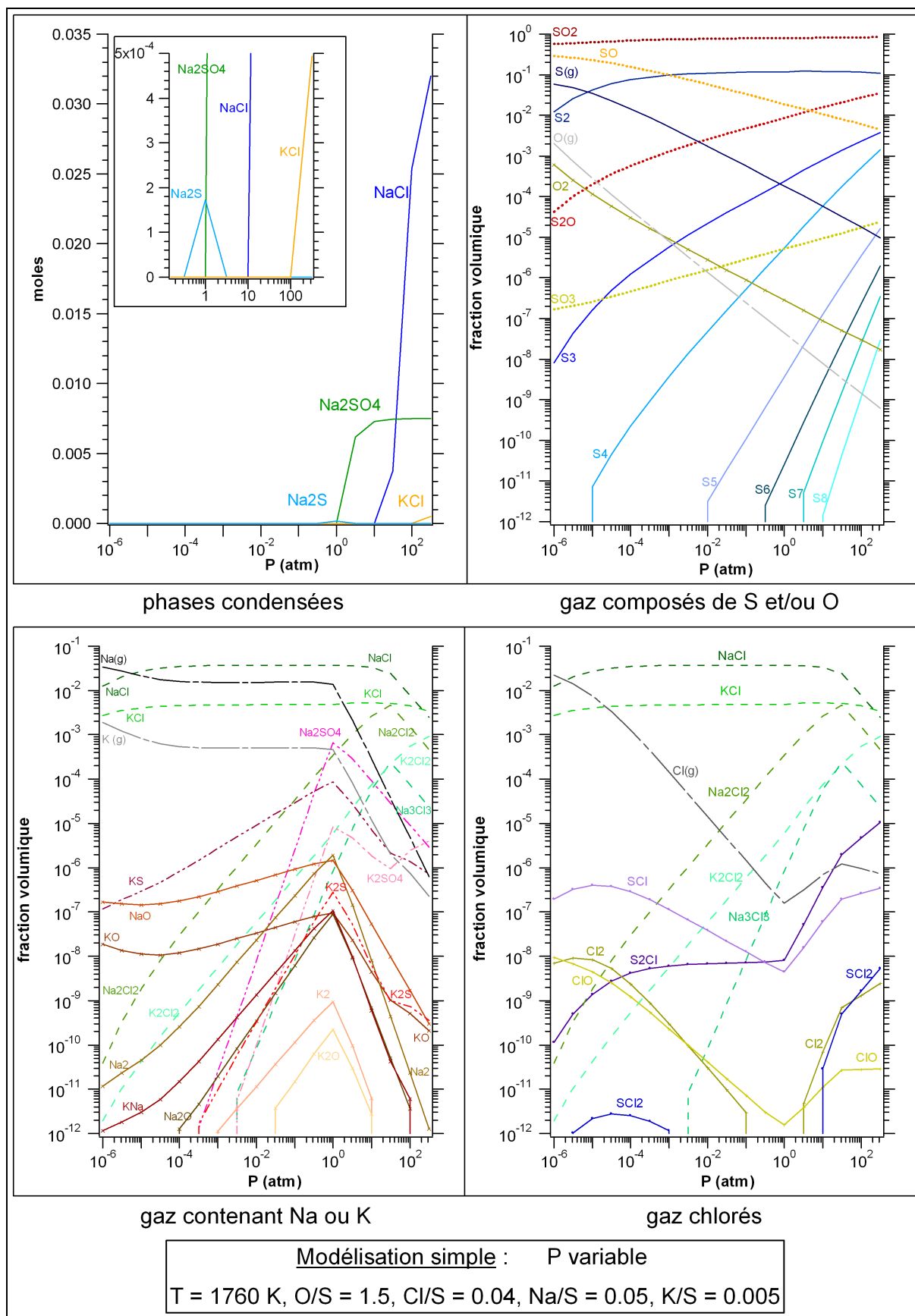


Figure III-5 : Espèces gazeuses et condensées en fonction de la pression
Cas où $T = 1760 \text{ K}$ (température élevée), $O/S = 1.5$ (type Pelée)

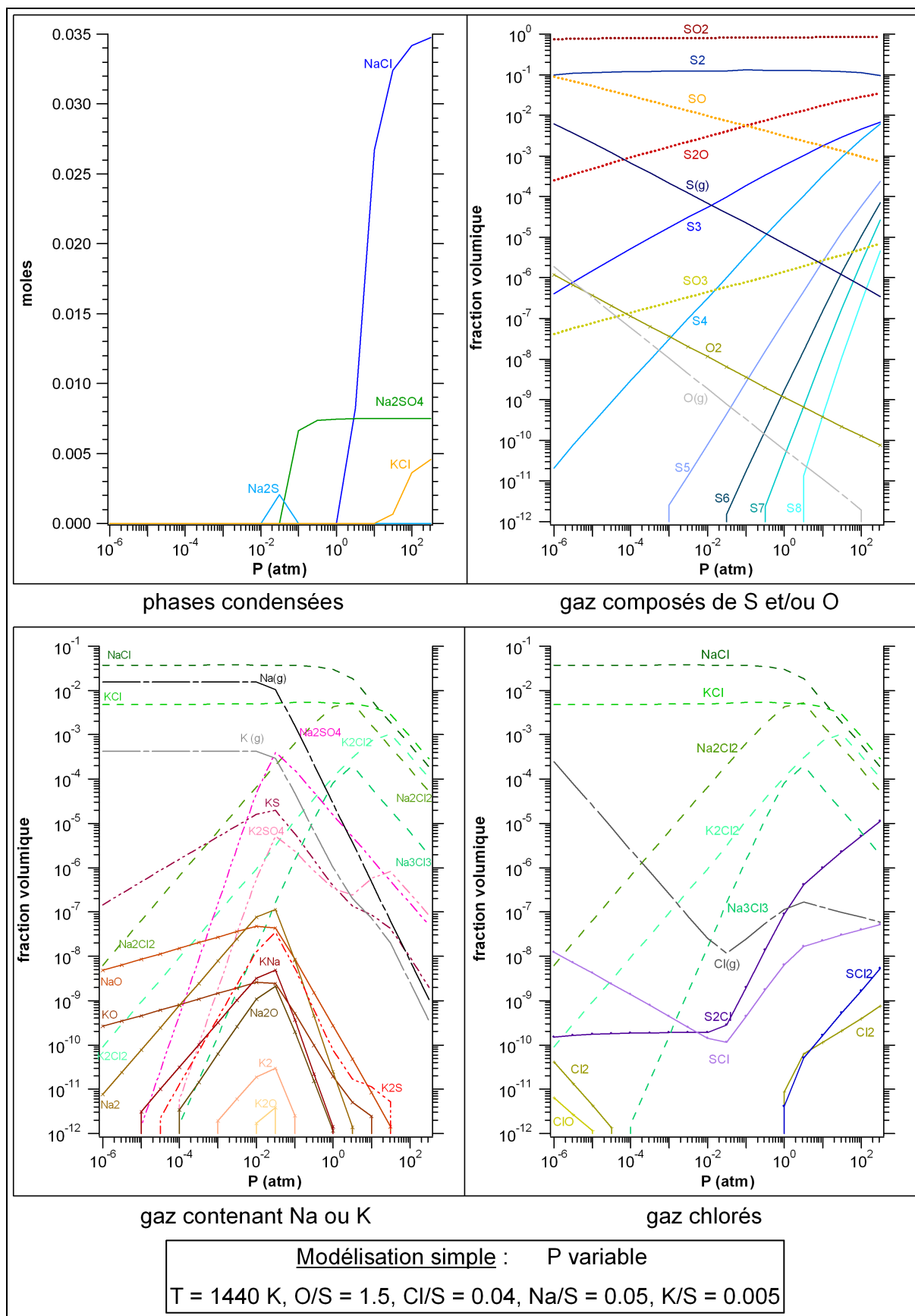


Figure III-6 : Espèces gazeuses et condensées en fonction de la pression
Cas où $T = 1440 \text{ K}$ (température moyenne), $O/S = 1.5$ (type Pelée)

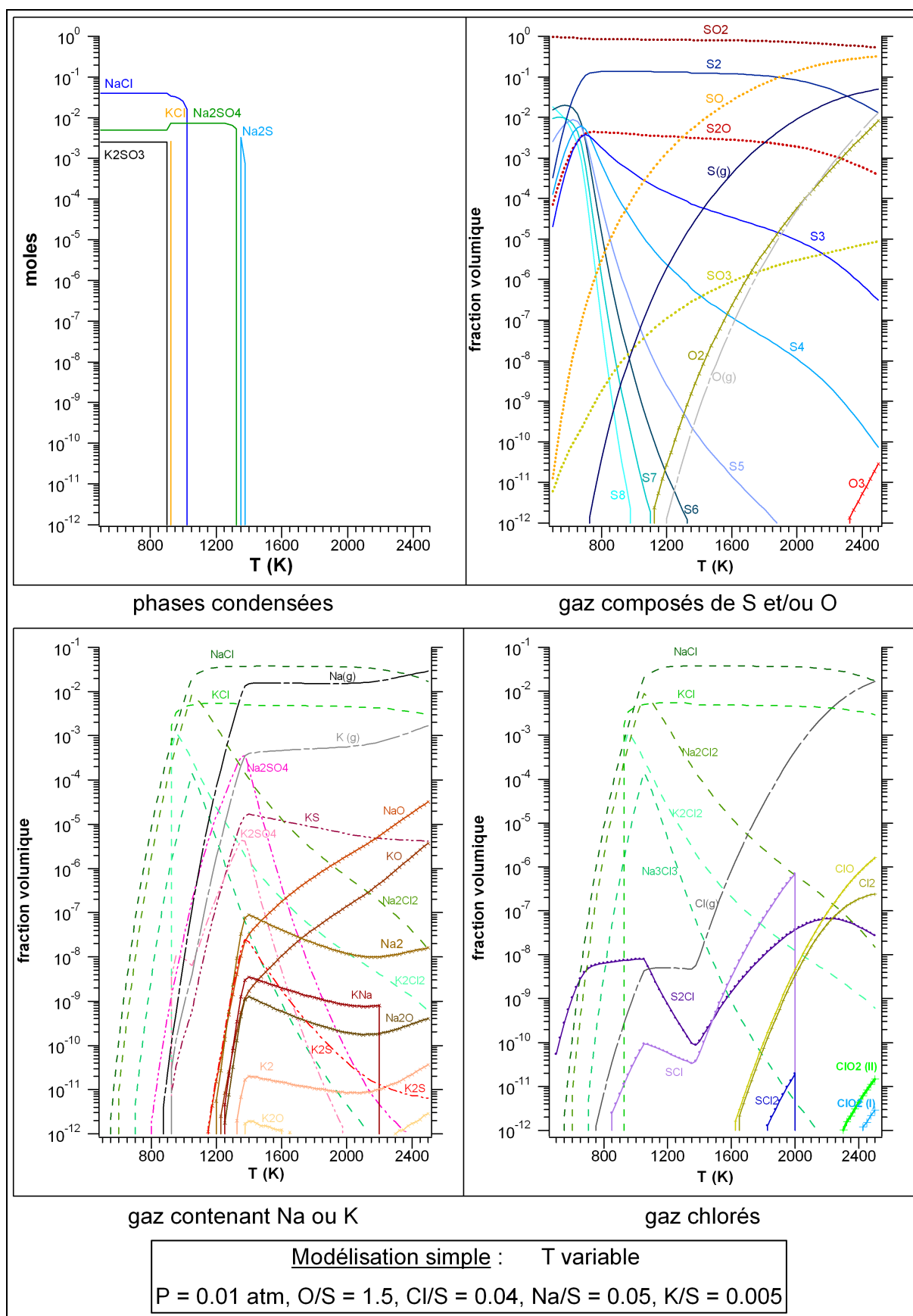


Figure III-7 : Espèces gazeuses et condensées en fonction de la température
Cas où $P = 0.01 \text{ atm}$ et $O/S = 1.5$ (type Pelée)

Le comportement du chlorure de sodium gazeux, $\text{NaCl}_{(g)}$, ainsi que celui du chlorure de potassium, $\text{KCl}_{(g)}$, sont intimement liés à la phase solide et à la condensation des sels solides correspondants. En effet, dès que cette condensation est possible (haute pression ou basse température), les quantités de $\text{NaCl}_{(g)}$ et de $\text{KCl}_{(g)}$ dans le gaz chutent.

On observe une chute similaire pour les sulfates ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(g)}$ et $\text{K}_2\text{SO}_{4(g)}$), les sulfures ($\text{KS}_{(g)}$ et $\text{K}_2\text{S}_{(g)}$) et les divers allotropes du soufre (S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 et S_8). Cette chute est là aussi liée à des condensations et à l'apparition de trois autres phases solides : Na_2SO_4 , Na_2S et K_2SO_3 , en plus des sels NaCl et KCl . La modélisation avec fractionnement va permettre de mieux suivre et comprendre cette condensation et ses conséquences sur la phase gazeuse.

b- Modélisation avec fractionnement :

A la manière de ce qui est observé sur terre au niveau des fumerolles de volcans par exemple, le refroidissement progressif des gaz volcaniques et la condensation de certains solides à des températures différentes et graduelles va inmanquablement faire apparaître une gradation de phases condensées à la sortie des volcans. C'est ce que la modélisation avec fractionnement permet de faire apparaître.

○ Système S-O-Cl-Na-K

Les phases condensées sont par ordre d'apparition au cours du refroidissement, Na_2S , Na_2SO_4 , NaCl , KCl , K_2SO_3 et le soufre S . Leurs abondances relatives dépendent des paramètres O/S (voir figures III-8 et III-10) et de la pression (voir figures III-8 et III-9).

En effet, d'une part, les basses pressions déplacent la température de condensation de tous les solides vers des valeurs plus faibles et réduisent la gamme de température, propre à chaque solide, durant laquelle se condense ce dernier. Et d'autre part, elles favorisent la condensation de K_2SO_3 au dépend de KCl . Ainsi, à très basse pression (10^{-4} atm), KCl ne se condense pas.

Le paramètre O/S lui, joue fortement sur les condensations de Na_2S et Na_2SO_4 , ainsi que sur celle du soufre. Ainsi, lorsque O/S augmente, la quantité totale de soufre condensé diminue, et celle du sulfate Na_2SO_4 augmente au dépend du sulfure Na_2S . Notons d'ailleurs, que lorsque O/S vaut 2, Na_2S n'apparaît jamais quelles que soient la pression ou la température T_d introduites dans le modèle.

Mis à part la mise en évidence des séquences de condensation des solides, le changement majeur qu'induit cette modélisation apparaît au niveau des gaz chlorés S_xCl_y et SO_xCl_y (figure III-8 à comparer à la figure III-7).

En effet, lorsque se condensent $Na_2S//Na_2SO_4$, puis $NaCl$ et $KCl//K_2SO_3$, la phase gazeuse se retrouve plus appauvrie en alcalins (Na et K) qu'en chlore. Sodium et potassium sont même entièrement consommés par la phase solide, alors que subsiste encore du chlore. Cela favorise alors une nette augmentation des espèces chlorées ne contenant pas d'alcalins : S_2Cl , S_2Cl_2 , SCl_2 , $SOCl_2$, Cl_2 et SO_2Cl_2 . Ensuite, la baisse de température qui se poursuit après la condensation des solides favorise S_2Cl_2 , SCl_2 , $SOCl_2$ et SO_2Cl_2 aux dépens de Cl_2 et S_2Cl . Enfin, la condensation du soufre fait diminuer l'abondance de cette espèce en phase gaz. Et cela se répercute sur les allotropes du soufre gazeux et sur S_2O , ainsi que sur les espèces S_2Cl_2 et SCl_2 qui diminuent aussi, pendant qu'augmentent $SOCl_2$ et SO_2Cl_2 qui, avec SO_2 et S_2O , sont les seules espèces oxygénées de la phase gazeuse restante.

La quantité totale de gaz chlorés apparaissant après condensation des solides contenant sodium ou potassium est directement liée à la pression (voir les figures III-8 et III-9). Plus cette dernière est faible, plus les quantités de ces gaz augmentent. En effet, comme il a été relevé plus haut, une faible pression empêche la condensation de KCl et favorise celle de K_2SO_3 , entraînant alors une plus grande différence d'appauvrissement entre chlore et alcalins. Une faible pression induit donc un gaz plus riche en chlore. Etant donné qu'en plus une faible pression diminue imperceptiblement la fraction volumique de SO_2 , les gaz chlorés contenant soufre et/ou oxygène s'en retrouvent renforcés. Ainsi, une pression de 0.01 atm permet d'atteindre à 298 K une abondance de l'ordre de 0.1 % pour $SOCl_2$.

Cette abondance est impossible à obtenir avec la modélisation simple sans augmenter fortement le rapport $[Cl/(Na+K)]$ au-delà de 1.3, tout en se plaçant à haute pression [Fegley et al. 2000]. En effet, pour former et favoriser les molécules chlorées autres que les chlorures d'alcalins, il faut que le chlore soit en excès par rapport aux alcalins. Ainsi, dans une simulation simple, le rapport Cl/S doit dès le départ être fixé de façon à être supérieur au rapport $(Na+K)/S$. De plus, dans ce type de simulations, $SOCl_2$ (et SO_2Cl_2) n'apparaissent qu'à des pressions relativement élevées ($P > 1$ atm pour $T > 1500$ K) [Fegley et al. 2000]. Ces conditions d'abondances atomiques relatives et de pression sont contraignantes et, étant donné les abondances relatives observées pour Cl et Na dans le tore de plasma de Io (Cl/Na très proche de 1 voire inférieur à 1), la contrainte $[Cl/(Na+K)] = 1.3$ est peu probable. Par conséquent, la modélisation simple ne peut que très difficilement aider à expliquer la détection de SO_2Cl_2 au sud du volcan Marduk [Schmitt et al. 2003].

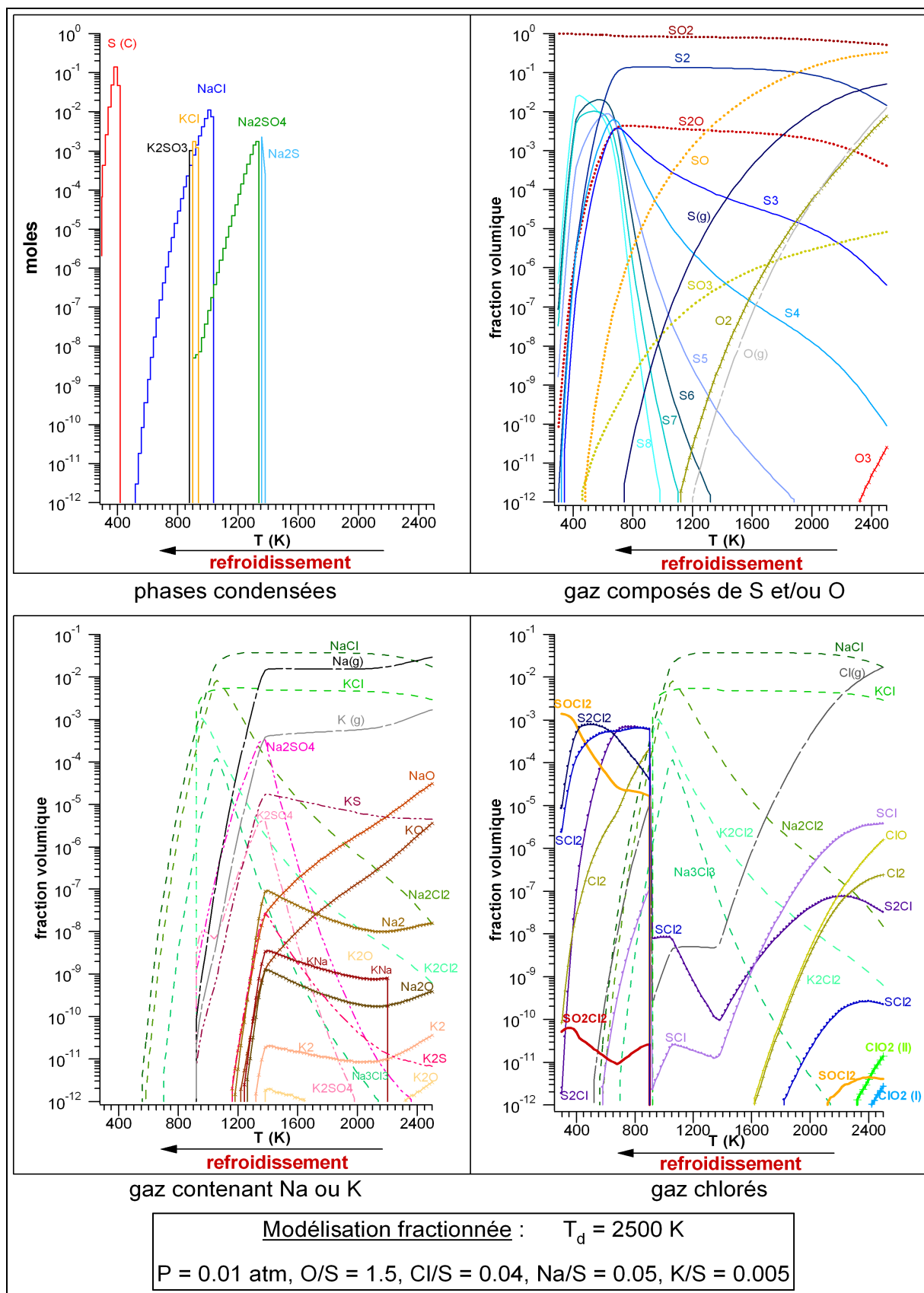


Figure III-8 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K

Cas où $T_d = 2500 \text{ K}$, $P = 0.01 \text{ atm}$ et $O/S = 1.5$ (type Pelée)

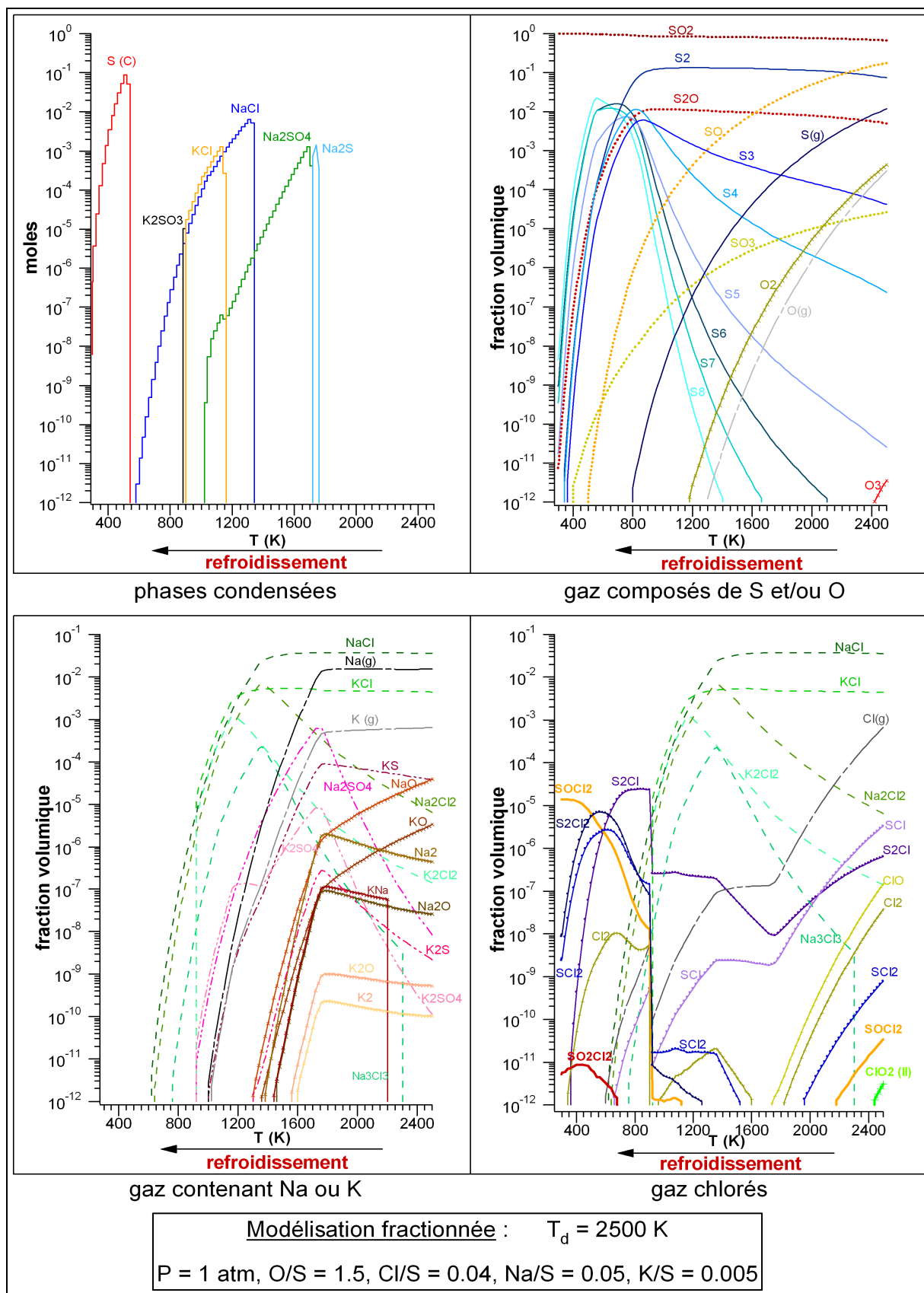


Figure III-9 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K

Cas où $T_d = 2500 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$ et $O/S = 1.5$ (type Pelée)

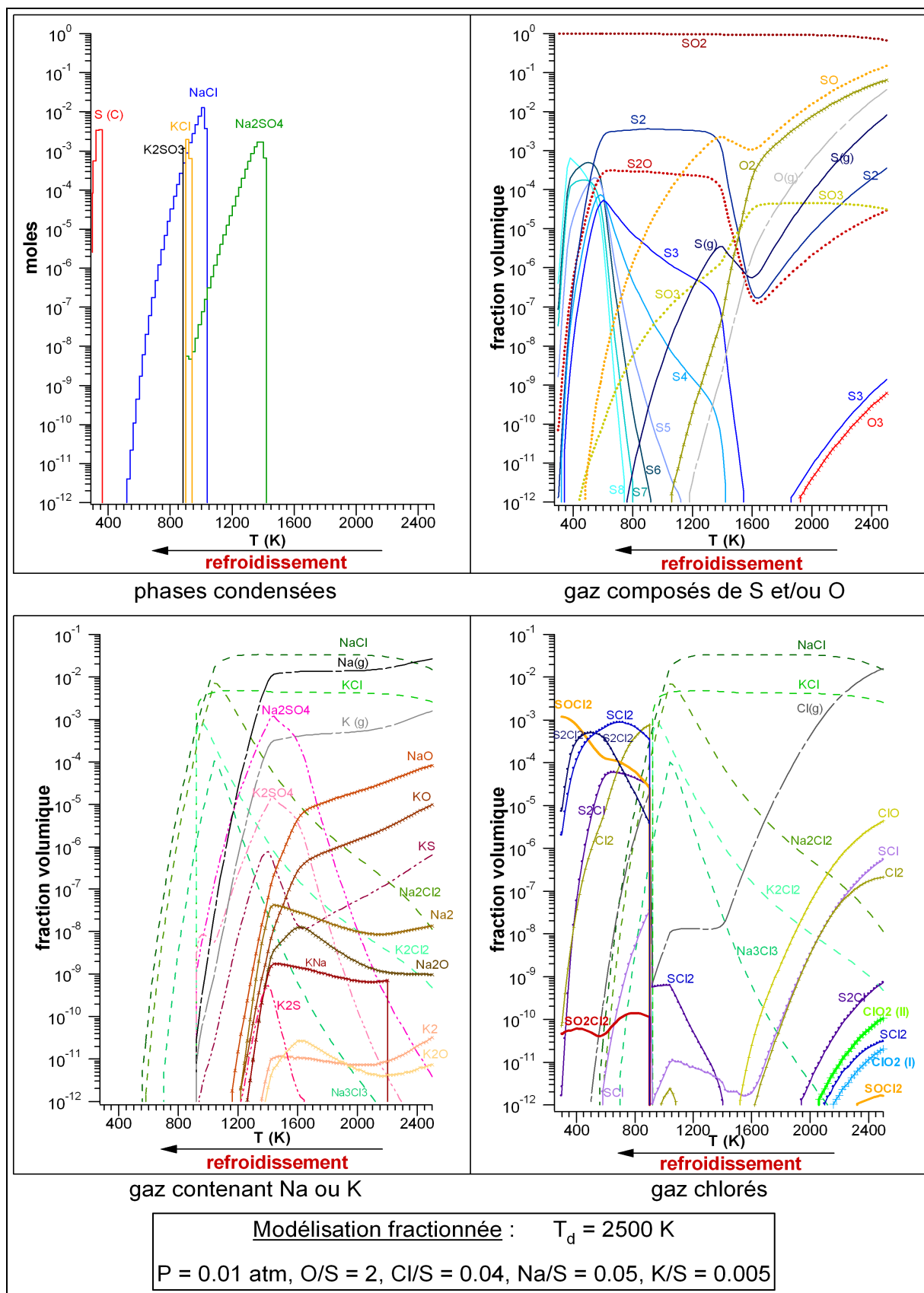


Figure III-10 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K

Cas où $T_d = 2500 \text{ K}$, $P = 0.01 \text{ atm}$ et $O/S = 2$ (type Prométhée)

Avec la modélisation avec fractionnement, la fraction volumique de SO_2Cl_2 bien que renforcée par la condensation des solides, ne dépasse pas 10^{-10} à 298 K. Toutefois, cette modélisation ne permet pas de savoir ce qui se passe à plus basse température. En effet, étant donné que SO_2Cl_2 est moins volatil que SOCl_2 , lui-même moins volatil que SO_2 , il est possible que la séquence de condensation se poursuive en condensant dans l'ordre ces trois molécules. Une telle gradation dans les condensations pourrait expliquer l'abondance de 1% estimée pour SO_2Cl_2 piégé dans du givre de SO_2 à la surface, au sud du volcan Marduk [Schmitt et al. 2003]. Ainsi, on pourrait imaginer que SO_2Cl_2 se dépose localement suite à une éruption volcanique, puis soit recouvert par une couche de givre de SO_2 qui se serait déposée plus tard, après éruption ou après que la surface se soit plus refroidie. De plus, même si en phase gazeuse SOCl_2 est nettement plus abondant que SO_2Cl_2 , il ne peut être détecté sur les spectres IR NIMS/Galileo tel que l'a été SO_2Cl_2 . En effet, des travaux expérimentaux [Rodriguez 2000] montrent que la bande harmonique $2\nu_1$ de SOCl_2 (la seule susceptible d'être repérée par NIMS) devient inactive lorsque SOCl_2 est dilué en matrice de SO_2 et ainsi la molécule devient en quelque sorte « invisible » dans la gamme IR allant de 2 à 5 μm . Par conséquent, à moins d'avoir un dépôt de SOCl_2 pur et très récent à la surface de Io, cette molécule ne peut y être détectée dans la gamme infrarouge de NIMS.

Par ailleurs, notons bien que cette modélisation s'appuie exclusivement sur des considérations de stabilité et d'équilibres thermochimiques et thermodynamiques. Ainsi, la détermination des condensats qui se forment à la sortie des volcans ne prend pas en compte divers paramètres tels que la vitesse d'éjection des gaz lors d'une éruption et le type de panache formé ainsi que l'efficacité du piège froid que constitue la surface de Io et la vitesse de refroidissement des gaz suivant qu'ils sont happés ou pas par la surface. Si ces paramètres le permettent, certaines espèces apparaissant en phase gazeuse peuvent se retrouver directement condensées à la surface sans suivre un refroidissement progressif qui peut mener à leur disparition de la phase gazeuse si d'autres espèces sont plus stables à plus basse température. Par conséquent, on doit garder comme candidats très plausibles pour la composition de la surface, des molécules que l'on ne retrouve pas sous forme de condensats dans nos simulations, mais qui sont relativement abondantes en phase gazeuse. Il s'agit là tout particulièrement du couple $\text{SO}/\text{S}_2\text{O}$, des molécules de type S_xCl_y et plus particulièrement S_2Cl_2 et SCl_2 , et enfin des divers allotropes du soufre gazeux qui, s'ils sont piégés à basse température, ne mènent pas forcément au soufre orthorhombique S_8 , l'allotrope solide le plus stable dans les conditions thermodynamiques standards.

○ **Système S-O-Cl-Na-K-Si-Mg-Fe**

L'introduction dans les calculs du silicium, du fer et du magnésium consomme une grande quantité d'oxygène à cause des silicates et oxydes qui se forment.

Plus particulièrement, et si l'on se place dans un premier temps dans le cas des laves basiques ($Mg/O = 0.05$) et des températures T_d ne dépassant pas 2000 K (figure III-11), la condensation d'une abondante quantité de SiO_2 à la température T_d , dès le départ de la séquence de refroidissement, induit dans la phase gazeuse et dès le début, un appauvrissement conséquent en oxygène, et cela se répercute sur les deux gaz majeurs SO_2 et S_2 .

Ainsi, une simulation du refroidissement dans les conditions précitées ($Mg/O = 0.05$, $T_d = 2000$ K, $P = 1$ atm), avec O/S pris égal à 1.5, donne un rapport S_2/SO_2 d'environ 1 quasiment constant entre 2000 et 1200K (en dessous de 1200 K, S_2 commence à chuter car il n'est plus l'allotrope soufré le plus stable). En effet, la condensation de SiO_2 consomme dès le départ quasiment tout le silicium disponible, c'est à dire une quantité valant suivant les paramètres introduits initialement ($Si/O \times O/S \times n(S)$) moles. Cela entraîne donc la consommation maximale de $((Si/O \times O/S \times n(S)) \times 2)$ moles d'oxygène par la phase condensées dès la température T_d . Pour reproduire les abondances relatives observées pour S_2 et SO_2 au-dessus de certains volcans ioniens en activité, il faut donc réajuster le paramètre O/S en tenant compte de cette consommation initiale. En conséquence, dans ces conditions basiques, si l'on veut reproduire des abondances qui correspondent à Pelée (O/S variant autour de 1.5 pour un système S-O-Na-Cl-K – voir III-3-a), il faut choisir un rapport O/S de l'ordre de : $1.5 + (0.275 \times 1.5 \times 2) = 2.325$

Et pour reproduire des abondances beaucoup plus faibles en S_2 telles qu'au-dessus de Prométhée (O/S valant ~ 2 pour un système S-O-Na-Cl-K – voir III-3-a), il faut choisir des valeurs de O/S de l'ordre de 3.1.

Toujours dans le cadre des laves basiques, si l'on se place à une température T_d de 2500 K (figure III-12), en plus de SiO_2 , FeO se condense abondamment à haute température. Cela provoque un appauvrissement en oxygène encore plus important que dans le cas précédent et le rapport S_2/SO_2 augmente pour valoir en moyenne 1.5 entre 1200 et 2500 K, lorsque le paramètre O/S est fixé à 1.5. De la même manière que dans le cas précédent, il faut tenir compte dans ce cas de la condensation de SiO_2 ainsi que de celle de FeO . Cette dernière consommera au maximum $(Fe/O \times O/S \times n(S))$ moles d'oxygène. C'est à dire, 0.0975 moles dans le cas où O/S vaut 1.5 et 0.13 moles dans le cas où O/S vaut 2, quantités donc non négligeables et dont il faut prendre compte lors du réajustement de O/S .

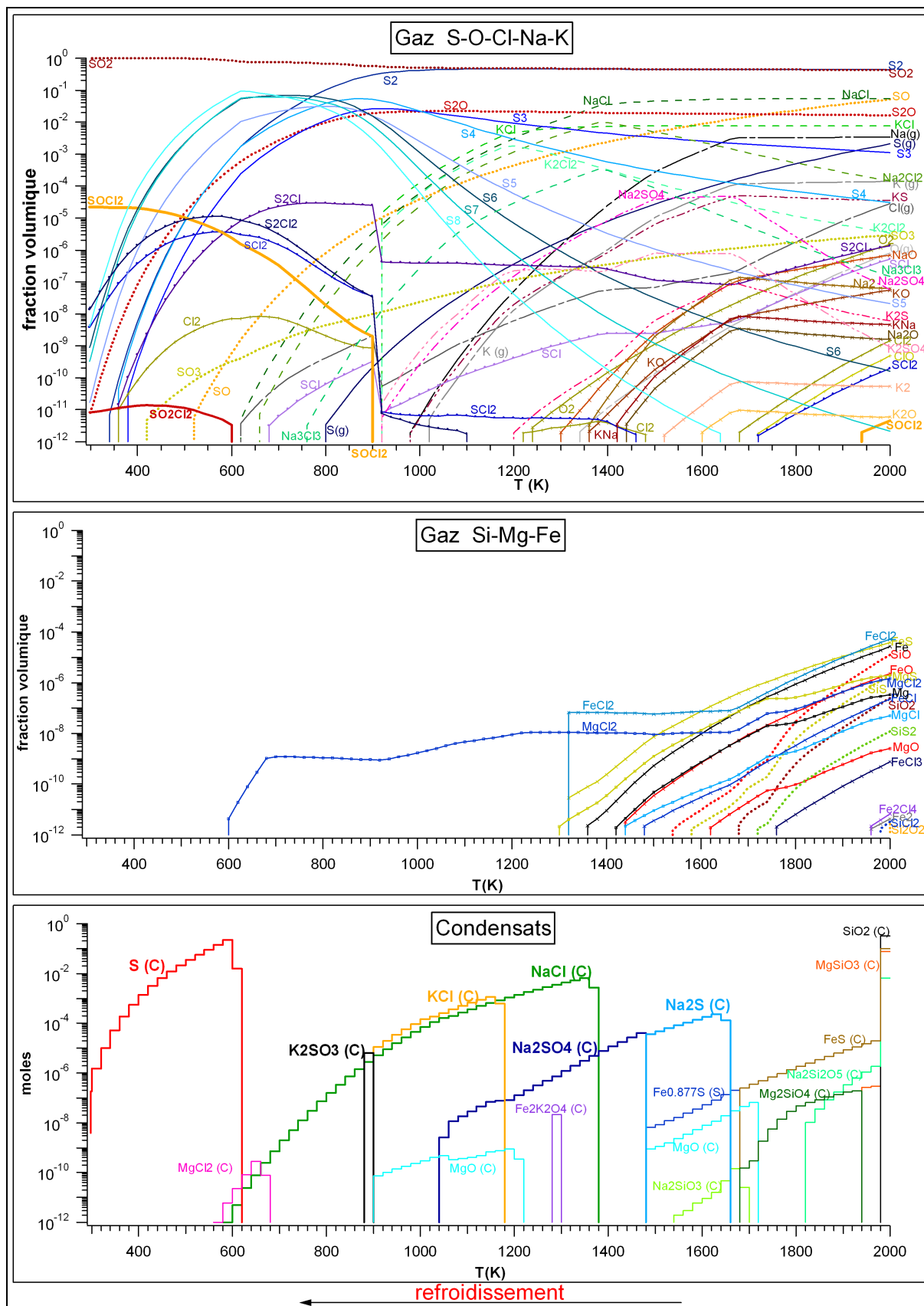


Figure III-11 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe
 Cas où $T_d = 2000$ K, $P = 1$ atm, $O/S = 1.5$, $Mg/O = 0.05$

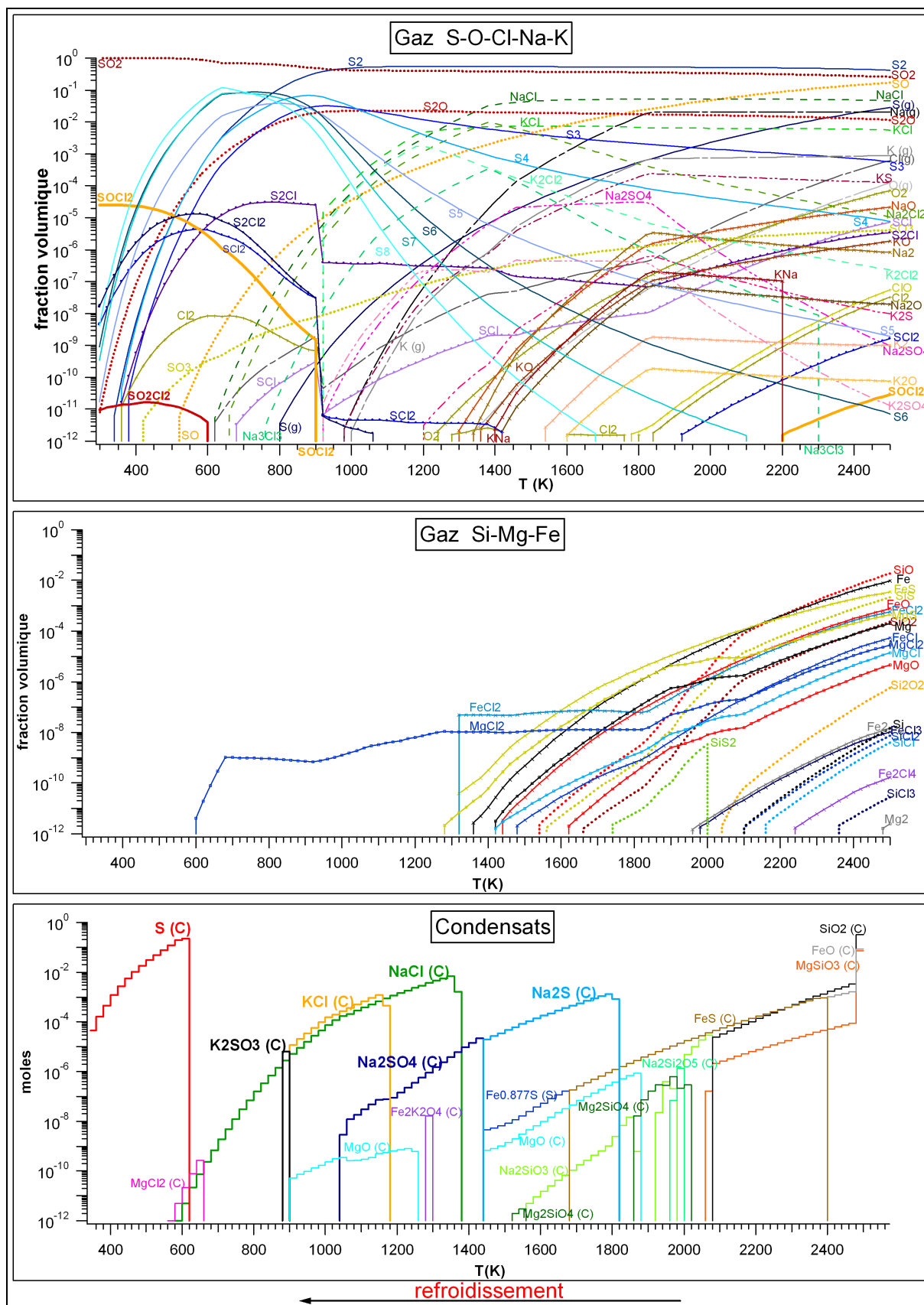


Figure III-12 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe
 Cas où $T_d = 2500$ K, $P = 1$ atm, $O/S = 1.5$, $Mg/O = 0.05$

Si en revenant au cas d'une température T_d inférieure ou égale à 2000 K, on augmente légèrement la quantité de magnésium relativement à l'oxygène sans pour autant être dans le cas des laves ultramafiques ($Mg/O = 0.1$ au lieu de 0.05) (figure III-13), on constate que la quantité de silicate de magnésium, $MgSiO_3$, condensée augmente en conséquence et comme dans le cas précédent, cela entraîne un appauvrissement en oxygène plus important que dans le cas où Mg/O valait 0.05 et où la formation de $MgSiO_3$ a été négligée. Ainsi, lorsque le paramètre O/S est fixé à 1.5, entre 1200 et 2000 K, le rapport S_2/SO_2 vaut cette fois-ci en moyenne, 1.25. Pour des abondances moyennes, il faut donc tenir compte de la condensation de $MgSiO_3$ puis de celle de SiO_2 pour réajuster la valeur de O/S initial et obtenir des rapports S_2/SO_2 plus représentatifs de l'atmosphère ionienne.

Ainsi, lorsque Mg/O vaut 0.1, pour reproduire les valeurs de S_2 et SO_2 observées au-dessus de Pelée, il faut que le rapport O/S initial soit de l'ordre de :

$$1.5 + (0.1 \times 1.5 \times 3) + (0.275 - 0.1) \times 1.5 \times 2 = 2.475$$

Lorsque l'on poursuit l'augmentation du rapport Mg/O pour être dans le cas de compositions ultramafiques sans ajuster le rapport O/S et pour $T_d = 2500$ K (figure III-14), le système gazeux ainsi que les phases condensées s'en trouvent complètement modifiées. A haute température, les gaz majoritaires après S_2 (fraction volumique ~ 0.82) deviennent SiS et $NaCl$ (fractions volumiques ~ 0.07) et SO_2 apparaît en quantités négligeables. A basse température, S_2Cl_2 , puis S_2Cl et $SiCl_4$ deviennent les espèces gazeuses majoritaires. En phase condensée, Mg_2SiO_4 remplace SiO_2 qui se condense autour de 2000 K et en faible quantité. De plus, on remarque l'apparition de SiS_2 qui se condense vers 1500 K, ainsi que celle de S_2Cl_2 et SCl_2 tous deux liquides et se formant en très faible quantité en dessous de 400 K. Comme précédemment, les différences observées sont dues au condensat majoritaire qui se forme à très haute température, donc dans ce cas ultramafique, au silicate de magnésium, Mg_2SiO_4 . Dans le cas extrême où Mg/O vaut 0.5, cela correspond exactement au rapport d'abondance atomique entre O et Mg dans le silicate de magnésium. Par conséquent, la condensation de Mg_2SiO_4 entraîne en même temps la consommation quasi-totale d'oxygène et de magnésium. Il n'est donc pas étonnant de se retrouver avec une phase gazeuse entièrement dominée par le soufre et les sulfures. Pour étudier le cas ultramafique, il faut donc systématiquement au minimum doubler le rapport O/S initial.

Bien que nécessitant quelques réajustements afin de mieux reproduire les abondances relatives de SO_2 et S_2 à haute température, la modélisation du système « S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe » dans le cas de laves basiques ($\text{Mg/O} = 0.1$), simule bien le comportement des autres gaz et condensats et leurs abondances relatives. En effet, étant donné qu'à haute température, en phase gazeuse, l'oxygène disponible est toujours quasi-entièrement consommé par SO_2 et le « surplus » de soufre est entièrement consommé par S_2 , le reste des gaz n'est pas affecté par l'appauvrissement en oxygène (ou l'enrichissement en soufre) et le reste du système évolue indépendamment des proportions relatives en SO_2 et S_2 . Il est ainsi pertinent de parler dans ce cas, de couple S_2/SO_2 . Par contre, dans le cas du système ultramafique non corrigé, cela n'est pas possible. En effet, dans ce cas, la très faible quantité d'oxygène disponible en phase gazeuse n'est pas majoritairement consommée par SO_2 , mais par plusieurs espèces (SiO , SO , S_2O et SO_2 principalement). De plus, l'abondance de ces espèces chute très rapidement au cours du refroidissement à cause de la condensation de MgSiO_3 qui s'ajoute à celle de Mg_2SiO_4 .

En conséquence, les simulations effectuées dans le cas des laves basiques ($\text{Mg/O} = 0.1$) sans réajustement du paramètre O/S, peuvent être utilisées sans réserve pour l'étude du comportement des gaz autres que SO_2 et S_2 et de la totalité des condensats.

Prendre en compte Si, Mg et Fe dans les calculs fait bien entendu apparaître des gaz comprenant l'un au moins de ces atomes. Etant donné que ces gaz sont moins volatils que la plupart des espèces soufrées et oxygénées que font apparaître les simulations précédentes, on aurait pu s'attendre à ce que ces gaz aient peu d'influence sur le système gazeux et qu'ils n'en perturbent pas vraiment le refroidissement. C'est en effet ce qui se passe lorsque dans le cas d'une composition basique ($\text{Mg/O} = 0.1$), on se place à la pression moyenne de 1 atmosphère et à des températures T_d « d'éruption » élevées (supérieures à 1750 K) (figure III-11, III-12 et III-13). Ainsi, dans ces conditions, plusieurs gaz comprenant Si ou Mg ou Fe apparaissent à la température T_d et certains d'entre eux peuvent être relativement abondants à ce moment là (fraction volumique de 0.02 pour SiO à 2500 K, 1 atm et $\text{O/S} = 1.5$), mais leurs abondances relatives chutent toutes immédiatement, de façon à être très faibles dès 2000 K et pour la plupart négligeables autour de 1500 K. Cette chute rapide des abondances est simplement liée à la condensation de silicates, sulfures et oxydes comprenant au moins l'une des trois espèces : Si, Mg, Fe.

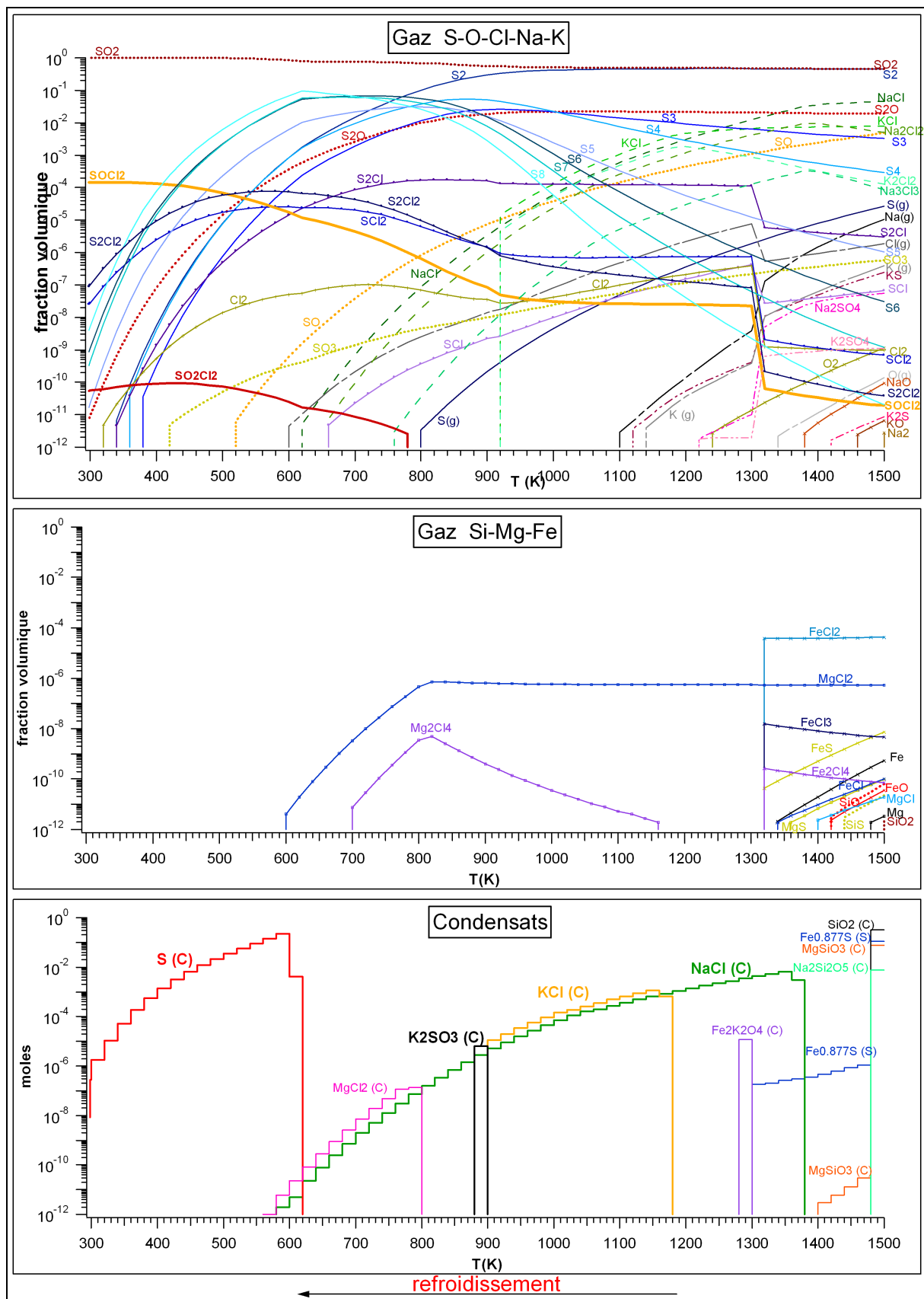


Figure III-15 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe
 Cas où $T_d = 1500$ K, $P = 1$ atm, $O/S = 1.5$, $Mg/O = 0.05$

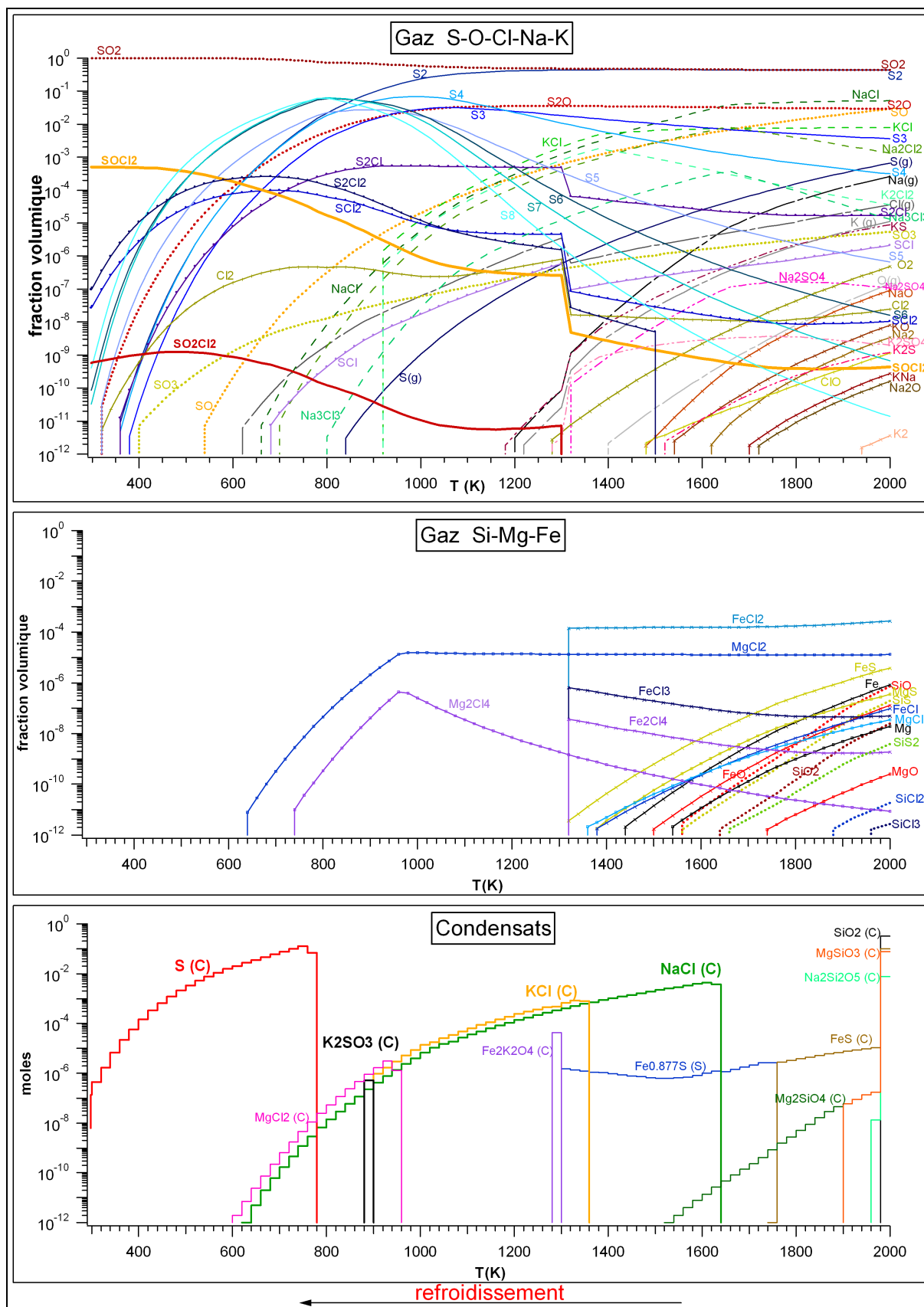


Figure III-16 : Evolution des espèces gazeuses et condensées au fur et à mesure du refroidissement du système S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe

Cas où $T_d = 2000$ K, $P = 10$ atm, $O/S = 1.5$, $Mg/O = 0.05$

Cependant, lorsque T_d est prise basse (~ 1500 K) (figure III-15) ou que la pression est élevée ($= 10$ atm) (figure III-16), en phase solide, le sulfures de fer $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ devient particulièrement abondant comparé aux autres condensats et tout particulièrement FeS .

En conséquence, la phase gazeuse s'appauvrit plus en soufre qu'en fer. Cela, engendre alors la persistance de FeCl_2 en phase gaz et le maintien de sa fraction volumique à des valeurs variant suivant les cas entre 10^{-5} et 10^{-3} , jusqu'à ce que se condense $\text{Fe}_2\text{K}_2\text{O}_4$ qui consomme tout le fer disponible dans le système et fait alors disparaître FeCl_2 de la phase gazeuse. Or, juste avant, à des températures légèrement plus élevées, NaCl a lui aussi entamé sa condensation. Etant donné qu'avant cela, à des températures beaucoup plus élevées, s'étaient déjà condensées une quantité importante de silicates de sodium, la phase gazeuse se retrouve une fois encore, plus appauvrie en sodium qu'en chlore. Comme dans le cas du système S-O-Na-Cl-K, la condensation des deux sels NaCl et KCl finit par consommer tous les alcalins disponibles, alors que subsistent du chlore dans le système renforçant alors les espèces chlorées de type S_xCl_y et SO_xCl_y . Toutefois, les quantités molaires de silicates de sodium qui se condensent dans ce type de système sont bien plus importantes que les quantités de sulfure et sulfate de sodium se condensant dans le cas du système S-O-Na-Cl-K, alors que les quantités de chlorure de sodium sont elles parfaitement comparables. Par conséquent, l'appauvrissement en Na dû à la condensation des silicates de sodium est plus important que celui qu'induisent Na_2SO_4 et Na_2S ; et la phase gazeuse dans le cas du système S-O-Na-Cl-K-Si-Mg-Fe s'en retrouve d'autant plus enrichie en chlore. Cela entraîne alors une plus importante augmentation des mêmes gaz chlorés (S_xCl_y et SO_xCl_y) et ce sur une gamme de températures plus large. De plus, la condensation à basse température de MgCl_2 a lieu en quantités beaucoup plus importantes que lorsque la simulation est réalisée avec T_d très élevée et 1 atmosphère de pression totale.

Par ailleurs, lorsque les conditions de température et de pression favorisent une abondante condensation de $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$, l'appauvrissement en soufre joue aussi sur la condensation de Na_2S et Na_2SO_4 . Cette dernière est en effet empêchée lorsque l'appauvrissement en soufre est très important, c'est à dire lorsque la température T_d est faible (~ 1500 K) ou que la pression est élevée (~ 10 atm).

En dehors de ces deux cas, le sulfure et le sulfate de sodium se condensent dans les mêmes conditions et avec les mêmes abondances relatives que dans le cas du système « S-O-Cl-Na-K » et les gaz chlorés, S_xCl_y et SO_xCl_y , ne sont favorisés et n'augmentent qu'après la consommation complète des alcalins, c'est à dire après la condensation de K_2SO_3 (à 900 K lorsque $P = 1$ atm) et non au moment de la consommation du fer, c'est à dire dès le début du

refroidissement et avec une augmentation renforcée lorsque tout Fe est consommé par la condensation de $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$.

c- Synthèse des résultats

Les résultats principaux qui ressortent de nos modélisations sont les suivants :

- **Système S-O-Na-Cl-K :**

- Le couple $\text{S}_2//\text{SO}_2$ est toujours le couple gazeux majoritaire et le refroidissement du système ne fait que renforcer SO_2 au détriment des allotropes gazeux du soufre. En effet, le soufre, bien moins volatil que SO_2 , se condense aux basses températures (700 – 298 K suivant la pression), ce qui fait fortement chuter les quantités de S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 et $\text{S}_{(\text{g})}$ en phase gazeuse.

- Les gaz majeurs les plus abondants après $\text{S}_2//\text{SO}_2$, sont $\text{SO}//\text{S}_2\text{O}$ et $\text{NaCl}(\text{g})$. Cela reste valable pendant le refroidissement du système jusqu'à condensation du chlorure de sodium pour $\text{NaCl}(\text{g})$ et jusqu'à condensation du soufre pour $\text{SO}//\text{S}_2\text{O}$.

- Dans le couple $\text{SO}//\text{S}_2\text{O}$, S_2O est favorisé lorsque la température diminue ou que la pression augmente.

- Les gaz chlorés autres que les chlorures d'alcalins sont nettement renforcés dans la phase gazeuse lors du refroidissement et après condensation des sels d'alcalins. Leur abondance au moment de ce refroidissement est accentuée par une pression faible ($= 0.01 \text{ atm}$).

Cette évolution du système gazeux au cours de son refroidissement pourrait mieux expliquer la détection de SO_2Cl_2 au sud du volcan Marduk [Schmitt et al. 2003].

- **Système S-O-Na-Cl-K-Si-Fe-Mg :**

- Pour être plus représentatif des abondances relatives observées pour SO_2 et S_2 au-dessus des volcans de Io, il faut réajuster la valeur de O/S fixée en début de calcul en fonction du type de laves choisi, c'est à dire en fonction du rapport Mg/S et en fonction de la température d'éruption ou de dégazage initial, T_d . En effet, l'abondante condensation de certains silicates et oxydes aux températures les plus élevées consomme beaucoup d'oxygène et cela se répercute sur le couple $\text{S}_2//\text{SO}_2$ et sur les abondances relatives des deux molécules.

- Le refroidissement du système renforce là aussi les gaz chlorés de type S_xCl_y et SO_xCl_y . Cependant, par un mécanisme légèrement plus complexe, il peut dans certains cas (température basse $\sim 1500 \text{ K}$ ou pression élevée $\sim 10 \text{ atm}$) induire une augmentation plus

importante de S_xCl_y et SO_xCl_y sur des gammes de température plus larges que celles prédites par le système S-O-Na-Cl-K.

d- Sélection de molécules en vue de l'étude spectroscopique IR

Sur la surface de Io, apparaissent des zones de couleur rouge au niveau de certains points chauds. La plus remarquable est un dépôt formant un large anneau autour du volcan Pelée (voir figure I-2). D'autres dépôts sont plus localisés et se retrouvent au niveau de certains autres volcans tels que Prométhée, Marduk ou Culann. Et d'autres enfin, semblent recouvrir les pôles du satellite (voir figure I-1). Tous ces dépôts sont stables à l'échelle d'une année, certains voient leur couleur s'estomper légèrement au bout de 18 mois [Geissler 1999].

Dans l'abondante littérature consacrée à l'étude de la surface du satellite et de ses volcans, cette couleur rouge est généralement attribuée par les auteurs soit à « des chaînes courtes de soufre », c'est à dire en fait à S_3 et S_4 qui dans le visible ont de larges bandes d'absorption centrées respectivement à 400 et 520 nm ; soit à « S_2O et S_3/S_4 » car S_2O est une espèce peu stable qui se décompose facilement en formant S_3 et S_4 et l'on pense alors que la couleur rouge qui caractérise un condensat de S_2O est dû en fait à S_3 et S_4 . En réalité, cette attribution n'est qu'une hypothèse et aucune étude ne permet jusqu'ici de la confirmer ou de l'infirmer totalement. Toutefois, les simulations thermochimiques montrent que S_2O est un composé majeur produit par les volcans et, s'il est efficacement piégé par la surface froide avant sa transformation thermochimique complète en soufre et dioxyde de soufre, il pourrait constituer un élément suffisamment abondant pour être détecté à la surface de Io.

Schmitt et al. [2003] proposent une autre alternative pour expliquer cette couleur rouge, au niveau de Marduk notamment : SCl_2 . A l'état liquide, cette dernière molécule est rouge à la température ambiante et il est très possible qu'elle garde cette couleur à l'état solide. Nos simulations thermochimiques montrent que, lors du refroidissement, cette espèce devient relativement abondante à basse température. Elle pourrait se retrouver à la surface par le même mécanisme de piège froid que pour S_2O . Cependant, étant donné les positions des bandes IR fondamentales de SCl_2 (500.5 et 511.5 cm^{-1} à 100 K soit ~19.5 et 20 μm – Rodriguez 2000), les modes de combinaison de cette molécule, bien trop faibles, ne peuvent être détectés sur les spectres NIMS (< 5 μm) surtout si, comme SO_2Cl_2 , elle se retrouve diluée dans une matrice de SO_2 .

Une troisième possibilité serait de lier la couleur rouge au sulfure de sodium. En effet, lorsque ce dernier est parfaitement exempt d'eau (condition difficile à obtenir en laboratoire

car Na_2S est très fortement hygroscopique), il semblerait qu'il prenne parfois une teinte rose voire rouge. L'origine de cette couleur n'est pas nette et on l'attribue soit à des impuretés présentes dans la poudre, en général à du fer, soit plus probablement à des espèces de type S_y^{x-} . Quoiqu'il en soit, Na_2S est un condensat important prédit par l'étude thermochimique. Il apparaît à des températures suffisamment faibles pour être bien séparé des silicates qui sont nettement plus abondants, mais il peut être légèrement mélangé aux sulfures de fer qui apparaissent souvent aux mêmes températures mais ont des abondances bien plus faibles. De plus, il n'apparaît pas dans toutes les conditions d'éruption. Il nécessite un volcan qui soit plutôt de type Pelée, c'est à dire avec des laves légèrement appauvries en oxygène et des températures d'éruption ou de dégazage qui soient élevées.

Le sulfure de sodium est très probablement présent à la surface de Io, cependant il n'est pas possible d'en prouver l'existence à l'aide d'une étude spectroscopique infrarouge. En effet, de la même façon que SCl_2 , les bandes fondamentales de Na_2S se situent à des nombres d'onde beaucoup trop faibles ($< 400 \text{ cm}^{-1}$ / $> 25 \text{ }\mu\text{m}$) pour pouvoir espérer détecter l'un de ses modes harmoniques ou de combinaison dans la gamme spectrale de NIMS, ISO ou UKIRT.

Puisque d'après le modèle thermochimique, S_2O est l'une des molécules les plus abondantes qui soient dégazées par les volcans, nous nous proposons d'étudier expérimentalement sa condensation et son évolution chimique et physico-chimique dans des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation solaire, reproduisant au mieux les conditions ioniennes. Cela, tout en mesurant son spectre infrarouge sous ces diverses conditions afin de le comparer aux spectres de la surface de Io enregistrés par NIMS et UKIRT. Ces expériences permettront par la même occasion de vérifier la validité de l'hypothèse communément admise concernant l'origine de la couleur rouge de certains dépôts volcaniques ioniens.

**IV - Monoxyde de disoufre, S₂O,
polysulfoxydes, étude et caractérisation par
spectroscopie infrarouge**

IV - Monoxyde de disoufre, S₂O, polysulfoxydes, étude et caractérisation par spectroscopie infrarouge

1- Généralités et données bibliographiques :

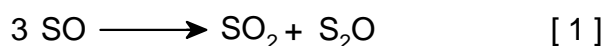
a- Généralités :

Mis à part le dioxyde de soufre, la modélisation thermodynamique donne le couple SO/S₂O comme oxydes de soufre majeurs dégazés par les volcans ioniens. Des deux molécules, seul le monoxyde de soufre, SO, a été détecté dans l'atmosphère de Io et ce en des quantités non négligeables. Comme précisé dans le chapitre I, la proportion SO/SO₂ a été estimée entre 3 et 10 % par Lelouch et al. [1996] et entre 3 et 21 %, pour une observation du volcan Pelée faite en 1996 par McGrath et al. [2000].

A la surface, par contre, le monoxyde de soufre n'a jamais été détecté, dans les spectres infrarouges notamment.

Sans revenir sur les raisons de ces détections du monoxyde de soufre dans l'atmosphère et de sa probable origine photochimique, son absence de détection à la surface pourrait très bien s'expliquer par sa très grande instabilité et réactivité.

En effet, en phase gazeuse, cette espèce chimique se décompose très facilement par dismutation, suivant la réaction bilan suivante :



Les études en laboratoire montrent l'extrême rapidité de cette décomposition. A 293 K, SO ne survit que quelques millisecondes à une pression inférieure au millibar [Steudel 2003b]. Cette rapidité, même à très faible pression, pousse à penser que la réaction n'est certainement pas une réaction à trois corps mais plutôt, la succession de deux réactions faisant intervenir d'abord une dimérisation de SO, puis la réaction du dimère (SO)₂ sur une molécule SO pour obtenir le produit final SO₂ et S₂O [Schenk et al. 1968, Herron 1980]. L'étude cinétique de ces deux réactions [Herron 1980] indique que la dimérisation est une réaction d'ordre 1.5 et qu'elle n'est donc pas élémentaire, mais fait elle-même intervenir un mécanisme plus complexe.

Même si le mécanisme et la cinétique de la dismutation de SO ne sont pas complètement élucidés, il est admis et vérifié en laboratoire qu'en phase gazeuse, lorsqu'à une

pression donnée même extrêmement faible, la température chute, la décomposition de SO est favorisée et produit du monoxyde de disoufre S_2O et du SO_2 . C'est aussi ce que montrent les résultats de la modélisation thermodynamique (voir chapitre III-3-a).

Les rares études ayant réussi à obtenir et à étudier SO en phase solide, à très basse température, ont été menées en matrice de gaz rare [Hopkins et al. 1975b]. Autrement dit, dans un environnement physico-chimique qui, grâce à la dilution dans le gaz rare et à la très faible température, diminue grandement la probabilité qu'ont les molécules de SO de réagir les unes avec les autres.

En effet, dans cette étude [Hopkins et al. 1975b], SO est obtenu en appliquant une décharge électrique ou des micro-ondes sur SO_2 dilué dans de l'argon (taux de dilution variant entre 1/100 et 1/1000). Le produit de cette réaction est déposé sur un substrat CsI à 20K.

Mis à part SO_2 , qui reste le produit largement majoritaire de ces expériences, les spectres infrarouges enregistrés, montrent la présence d'une importante quantité de S_2O , supérieure à la quantité de SO. La décomposition de SO qui nécessite la rencontre de deux molécules au moins, est donc dans ce cas, particulièrement inhibée à très basse température et à très faible concentration (matrice d'argon et forte dilution), mais elle n'est pas complètement empêchée. D'autre part, les auteurs rapportent qu'en atteignant une température de 31 K, on constate une forte diminution de l'intensité de la bande SO à 1136.7 cm^{-1} , confirmant ainsi le caractère très instable de SO.

Ainsi, si l'on extrapole à partir des données et résultats qui précèdent pour imaginer ce qui se passe à la surface de Io, on peut raisonnablement penser que, SO n'ayant pas été détecté, c'est S_2O que l'on risque de retrouver sur les spectres IR de la surface.

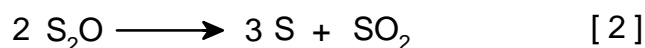
Peu d'études ont été consacrées à S_2O et ce sont principalement les travaux de Peter Schenk et Ralf Steudel qui font référence en la matière.

Dans la première étude du monoxyde de disoufre à l'état condensé [Schenk et al. 1966], les auteurs rapportent que le dépôt solide qu'ils forment en condensant le gaz à 77 K, est rouge sombre. Ils précisent aussi, qu'il serait possible d'estimer la teneur en S_2O d'un mélange gazeux SO_2/S_2O en observant la couleur de son condensat obtenu à 77 K. Ce condensat serait ainsi, jaune s'il contient moins de 2 % (en pourcentage molaire) de S_2O , jaune-orange entre 5 et 10 %, orange entre 20 et 30 %, rouge-cerise entre 40 et 70 % et rouge-sombre pour une teneur en S_2O supérieure à 85 %.

La couleur rouge du dépôt de S₂O condensé quasi pur, a d'abord été directement attribuée à la molécule S₂O, puis aux produits de décomposition soufrés de S₂O.

En effet, il apparaît que même si à température ambiante, le monoxyde de disoufre est nettement plus stable que SO, puisqu'il peut subsister plusieurs jours à l'état gazeux, à 293 K (20°C) et à une pression de l'ordre du millibar [Steudel 2003b], il n'en subit pas moins facilement deux types de transformations : une dismutation en phase gazeuse et une polymérisation en phase solide.

Plusieurs auteurs [Schenk et al. 1968, Tang et al. 1975, Hapke et al. 1989, Nakayama et al. 2004, Steudel 2003b, Steudel et al. 2004b] reprenant eux-mêmes les suggestions de Schenk et Steudel [Schenk et al. 1968], rapportent qu'à l'état gazeux, si la température est trop élevée, S₂O se décompose rapidement en soufre et dioxyde de soufre suivant la réaction bilan suivante :



Très peu d'études expérimentales ont été publiées analysant la nature des produits de cette décomposition et prouvant par là même, la validité de cette réaction. C'est principalement la nature allotropique et l'état physique du soufre produit qui sont encore objet d'interrogation.

Tang et al. [1975] montrent par spectroscopie Raman en matrice d'argon à 20 K, la présence de S₃ et de SO₂ emprisonnés dans la matrice en plus de S₂O. Ils prouvent aussi que la quantité de soufre et de dioxyde de soufre est directement liée au degré de dilution dans le gaz d'argon avant dépôt. Autrement dit, plus le rapport S₂O/Ar en phase gazeuse est faible, moins il y a de soufre et de SO₂ dans le dépôt final.

Cette étude expérimentale est la seule publiée qui prouve que le thiozone, S₃, est l'un des produits directs de la décomposition de S₂O.

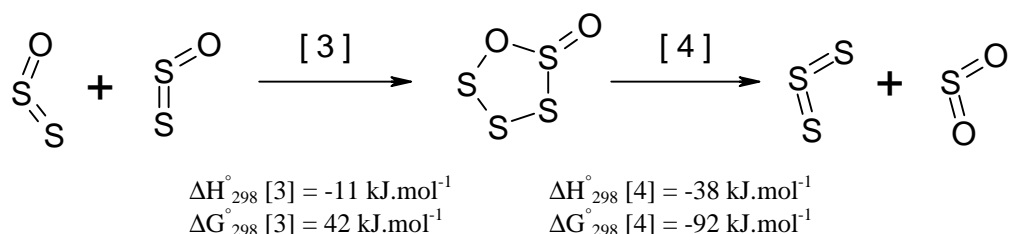
Une autre étude, utilisant cette fois-ci une analyse spectroscopique dans le visible, a été effectuée par Hapke et al. [1989]. Ces derniers rapportent la présence sur les spectres en réflectance de dépôts de S₂O à 77 K, de deux bandes intenses centrées autour de 420 et 530 nm. Vu les suggestions de Schenk et Steudel, ils attribuent ces bandes respectivement à S₃ et S₄. Cette étude est souvent reprise comme preuve irréfutable de la formation de ces deux allotropes du soufre lors de la décomposition du monoxyde de disoufre, mais nous allons prendre ce résultat avec quelques réserves. En effet, d'une part, la spectroscopie visible, prise seule, ne peut suffire comme outil de caractérisation de molécules. Et d'autre part, les bandes rapportées par Hapke et al. [1989], sont tellement larges qu'elles se recouvrent et au final, le

spectre du dépôt qu'ils présentent, montre une absorption maximale entre 200 et 550 nm. Ce spectre est bien caractéristique d'un matériau rouge, mais il est difficile d'en déduire les molécules responsables de cette couleur.

Quoiqu'il en soit, il est vrai que le thiozone, qui a une forte et large bande d'absorption entre 350 et 440 nm en matrice d'argon [Hassanzadeh et al. 1992] et en phase vapeur [Billmers et al. 1991], ne peut que difficilement expliquer à lui seul, la couleur rouge à rouge sombre observée pour un dépôt de S₂O quasiment pur.

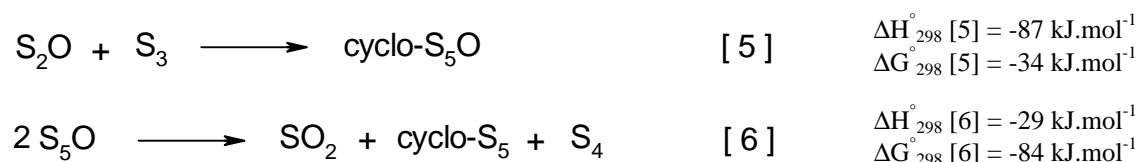
On sait qu'en phase gazeuse de soufre, les conditions thermodynamiques qui favorisent l'allotrope S₃, favorisent aussi S₄. Or, S₄ est une molécule toujours présente sous deux formes isomères. En matrice d'argon et en phase gazeuse, son isomère à symétrie C_{2v} qui est dominant et le plus stable, a une bande d'absorption centrée autour de 518 nm et le second isomère à symétrie C_{2h} absorbe entre 560 et 660 nm [Hassanzadeh et al. 1992, Wong et al. 2003, Eckert et al. 2003]. La présence de S₄ en plus de S₃, dans le dépôt de S₂O, permettrait donc, de facilement justifier cette couleur rouge.

Une seule étude [Steudel et al. 2004b] alliant des calculs *ab initio* de chimie théorique et de thermodynamique, permet de déduire le probable mécanisme par lequel deux molécules de monoxyde de disoufre réagissent pour donner SO₂ et S₃ en passant par une cyclo-addition [2+3] (type Diels Alder) :



La deuxième réaction est spontanée puisqu'elle n'admet pas de barrière énergétique.

Le mécanisme de formation de S₄ semble, lui, plus complexe. Il nécessiterait, selon la même étude, le passage par la formation d'oxyde de pentathiolane, S₅O, à partir de S₃ et S₂O :



Ainsi, la formation de S₄ implique une très forte concentration de S₂O au départ, ce qui pourrait expliquer les différentes colorations que peut prendre un condensat de S₂O.

Il est important de noter, tout de même, que toute cette étude et ses résultats ne concerne que la phase gazeuse et une réactivité à température ambiante, et il ne faut pas oublier que la nature allotropique et l'état physique dans lequel se trouve le soufre formé suivant la décomposition [2], dépend sans aucun doute des conditions physico-chimiques de production.

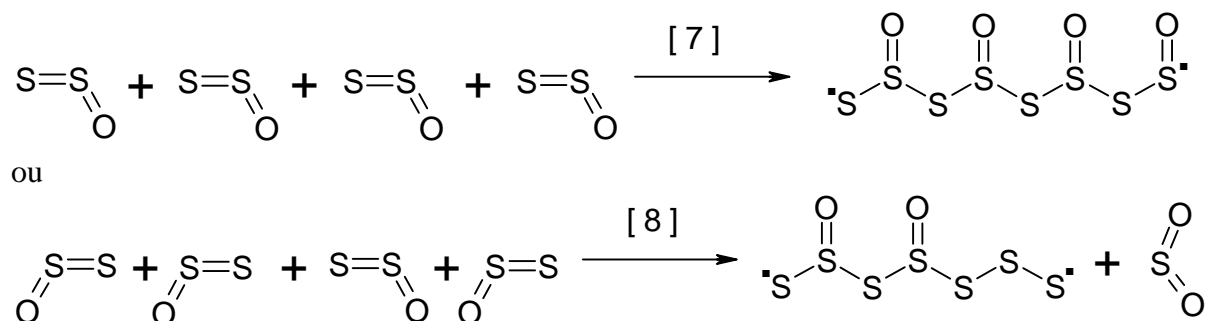
D'ailleurs, Steudel [2003b] précise qu'à une pression de l'ordre du millibar, si la température atteint 453 K (180°C), la décomposition est complète en 1 min et aucun dépôt solide n'est formé. Par contre, si l'on reste à température ambiante et qu'on augmente la pression partielle de S₂O, c'est un dépôt solide jaune, relativement stable de composition S_{>3}O qui est obtenu en plus du dioxyde de soufre [Steudel 2003b].

Le deuxième type de transformation subie par le monoxyde de disoufre est la polymérisation.

En phase condensée, autour de 150 K, S₂O polymérise en formant un polysulfoxyde ou oxyde de polysoufre jaune [Schenk et al. 1966, Hapke et al. 1989] de formule générale (S_xO)_n, x étant probablement supérieur à 3.

Peu de données précises sont établies sur ce polysulfoxyde. Il est probablement formé de longues chaînes d'atomes de soufre agrémentées par-ci par-là de groupements oxydes S=O et il est peut-être obtenu mélangé à des oxydes de soufre cycliques. Sa masse moléculaire moyenne et sa structure sont inconnues.

Une mesure par spectroscopie ESR réalisée à 123 K montre la présence de radicaux soufrés dans les condensats de S₂O [Schenk et al. 1966], ce qui laisse penser à une polymérisation par polyaddition radicalaire. Deux mécanismes sont proposés par les auteurs :



Ces polysulfoxydes semblent aussi avoir quelques chances de se retrouver à la surface de Io, mais une meilleure connaissance des conditions de leur obtention et de leurs composition et structure est nécessaire.

b- Données infrarouges connues sur S₂O et son polymère :

La molécule de monoxyde de disoufre possède 3 modes normaux de vibration. La vibration d'élongation (= stretching), ν_1 , de la liaison S=O, la vibration de déformation angulaire (= bending), ν_2 , de la molécule et la vibration d'élongation, ν_3 , de la liaison S=S.

Toutes ces vibrations sont actives dans l'infrarouge.

Deux études donnent les fréquences de vibration du S₂O piégé en matrice d'argon. Dans la première [Hopkins et al. 1975a], le dépôt est réalisé et mesuré à 20 K. Dans la deuxième [Lo et al. 2002], le dépôt est obtenu à 13 K et a aussi été réalisé avec une matrice d'azote.

Une seule mesure infrarouge est rapportée [Steudel 2003b] pour le dépôt d'un mélange S₂O-SO₂ à 83 K sur une fenêtre KBr.

Le tableau qui suit, récapitule l'ensemble de ces mesures avec, à titre d'indication, les fréquences de vibration de S₂O gazeux. Les "fréquences" sont exprimées en nombre d'onde (cm⁻¹).

| Références | | Hopkins et al. 1975 | Lo et al. 2002 | Steudel 2003 | S ₂ O gazeux [données NIST] |
|----------------|---|---------------------|----------------|--------------|---|
| n ₁ | ³² S ³² S ¹⁶ O | 1156.2 | 1157.6 | 1130 | 1165 |
| | ³⁴ S ³² S ¹⁶ O | 1156.2 | 1156.5 | | |
| | ³² S ³⁴ S ¹⁶ O | 1144.0 | 1146.6 | | |
| | ³⁴ S ³⁴ S ¹⁶ O | 1144.0 | 1144.7 | | |
| | ³² S ³² S ¹⁸ O | 1114.8 | 1115.5 | | |
| n ₃ | ³² S ³² S ¹⁶ O | 672.2 | 672.5 | 673 | 679 |
| | ³⁴ S ³² S ¹⁶ O | 662.8 | 663.4 | | |
| | ³² S ³⁴ S ¹⁶ O | 662.8 | 663.4 | | |
| | ³⁴ S ³⁴ S ¹⁶ O | 652.9 | 653.7 | | |
| | ³² S ³² S ¹⁸ O | 670.9 | 671.2 | | |
| n ₂ | ³² S ³² S ¹⁶ O | 382.0 | | 384 | 380 (calculé) |
| | ³⁴ S ³² S ¹⁶ O | 379.3 | | | |
| | ³² S ³⁴ S ¹⁶ O | 379.3 | | | |
| | ³⁴ S ³⁴ S ¹⁶ O | 376.6 | | | |
| | ³² S ³² S ¹⁸ O | 371.1 | | | |

Tableau IV-1-b : Données bibliographiques relatives aux bandes d'absorption infrarouges de S₂O

Pour ce qui est du polysulfoxyde, une seule mesure infrarouge a été rapportée [Steudel 2003b]. Elle a été obtenue en chauffant à 270 K le dépôt de S₂O-SO₂ réalisé à 83 K, puis en le

ramenant à sa température initiale. Une bande d'absorption large a été obtenue à 1123 cm^{-1} et a été attribuée à la vibration S=O du polymère.

c- But de l'étude expérimentale :

En s'appuyant sur les observations Voyager de la surface de Io et sur des mesures en laboratoire des spectres en réflectance de S_2O et de son polymère dans la gamme 200-800 nm, Bruce Hapke [1989] a essayé de montrer que les spectres visibles de Io pouvaient être expliqués par un mélange composé de SO_2 (10 %), S_2O (15 %), polysulfoxyde (50 %) et basalte (25 %). Mais son modèle est controversé [McEwen et al. 1990], entre autre parce qu'il sous estime grandement la quantité de SO_2 présent à la surface et qu'il rend obsolète la présence de soufre. En effet, Hapke [1989] attribuait la forte absorption entre 400 et 500 nm caractéristique des spectres ioniens, au polysulfoxyde résultant de S_2O et non au soufre qui présente une absorption similaire dans la même région spectrale.

En définitive, il apparaît que ces données spectrales dans la gamme visible sont insuffisantes pour établir une certitude quant à la présence ou pas de monoxyde de disoufre et de polysulfoxydes à la surface de Io.

Nous nous proposons donc, de ré-examiner la question en étudiant la molécule S_2O , sa condensation et sa polymérisation, par spectroscopie infrarouge et ce dans des conditions de température, de pression, de mélange et d'irradiation UV-visible s'approchant au mieux des conditions ioniennes. Les spectres infrarouges obtenus pourront ensuite être comparés aux différents spectres disponibles de la surface de Io (NIMS/Galileo, UKIRT, IRIS/Voyager).

2- Partie expérimentale :

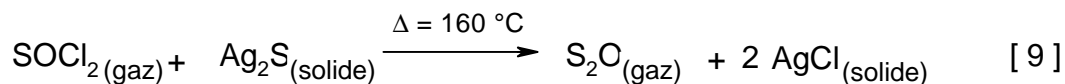
a- Description du dispositif expérimental

1- Mode de synthèse de S_2O :

S_2O peut être obtenu soit en faisant passer du dioxyde de soufre SO_2 par un dispositif à décharge électrique soit par synthèse chimique directe.

Dans le cas du système à décharge, pour que la production de S_2O soit efficace, il faut faire réagir le gaz après décharge avec un excès de soufre gazeux, S_2 . Le gaz obtenu à la sortie du réacteur contient alors au mieux 86 % de S_2O [Steudel 2003b].

Plusieurs synthèses chimiques permettent de produire S₂O [Schenk et al. 1966, Schenk et al. 1968, Steudel 2003b]. Celle dont le rendement est le plus élevé, est celle qui a été mise au point par Schenk et al. [1966]. Elle consiste à faire réagir du chlorure de thionyle gazeux sur du sulfure d'argent chauffé à 160 °C et à une pression variant entre 0.1 et 0.5 mbar.



Les auteurs estiment que cette réaction permet d'obtenir un gaz contenant jusqu'à 96 % de S₂O.

C'est cette dernière synthèse chimique hétérogène que nous avons donc choisie pour mener notre étude expérimentale en utilisant et en adaptant un dispositif cryogénique ultravide couplé à un spectromètre infrarouge.

2- Description de l'ensemble cryogénique ultravide :

Le cryostat et l'enceinte sont représentés schématiquement sur la figure IV-1. Le cryostat (3) est à circuit fermé d'hélium (ADP cryogenics, modèle DE-202) et est composé de deux étages : le premier à 80 K et le second pouvant atteindre 10 K. Ces deux étages sont en cuivre.

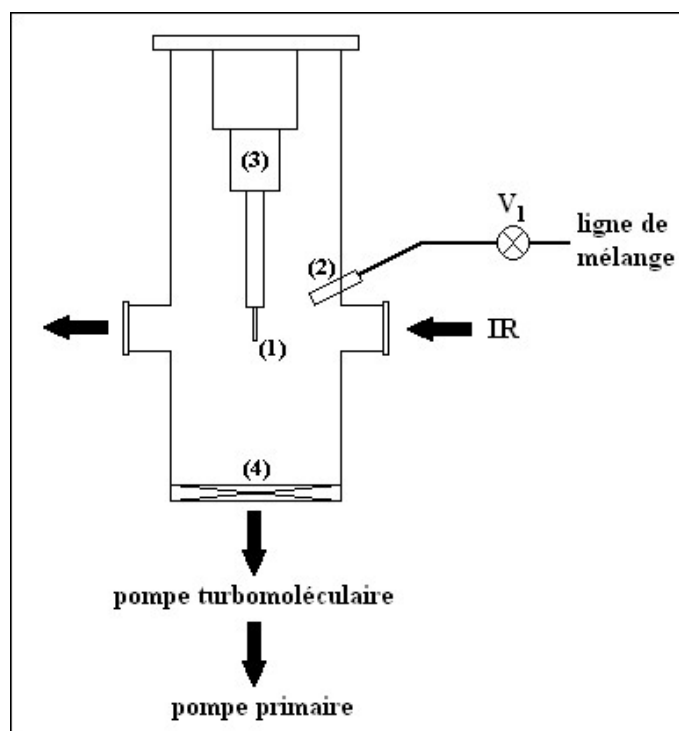


Figure IV-1 : Le cryostat et l'enceinte ultra-vide – vue schématique en coupe verticale

Le vide dans l'enceinte ultravide en inox est obtenu grâce à un ensemble de pompage comprenant une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer) et une pompe primaire à palettes (Alcatel), placées en série. L'enceinte peut être complètement isolée de l'ensemble de pompage grâce à une vanne tiroir (4).

La pression à l'intérieur de l'enceinte est indiquée par une jauge thermique et une jauge à ionisation à cathode chaude (Leybold-Ionivac). Le vide atteint varie entre $5 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-7} mbar à température ambiante, suivant la durée du pompage après ouverture de l'enceinte et exposition à l'humidité ambiante, et suivant la durée de l'étuvage à 60 °C. A 20 K, le cryopompage amène la pression à $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ mbar. L'incertitude relative sur la mesure de la pression est de 10 %.

L'enceinte est montée sur un bâti mécaniquement indépendant du spectromètre, ce qui interdit toute propagation des vibrations dues au système de pompage et au cryostat. La connection entre le bâti et l'enceinte est assurée par une platine micrométrique, ce qui permet le positionnement précis de l'enceinte et du cryostat dans la direction perpendiculaire à l'axe du faisceau infrarouge.

Au bout du doigt froid du cryostat (3) est fixé le porte-échantillon en cuivre nickelé (1) muni d'une fenêtre transparente dans la gamme de mesure. Le contact thermique entre le porte échantillon et le second étage du cryostat est assuré par un joint d'indium écrasé entre ces deux parties.

La figure IV-2 montre l'ensemble des éléments permettant de réguler la température au niveau du porte-échantillon. Il est composé de deux diodes silicium (a) et (b) et d'une résistance thermique reliées à un contrôleur P.I.D. (Lake Shore DRC-93CA). Grâce à ce dispositif, la température de l'échantillon est déterminée à 1 K près.

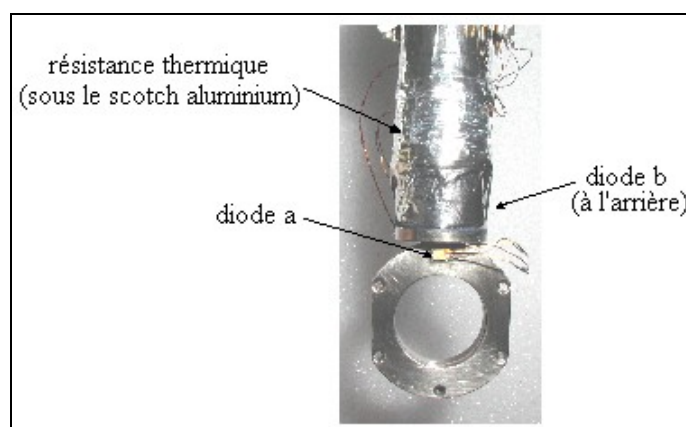


Figure IV-2 : Photo du porte échantillon avec ses éléments de régulation de température

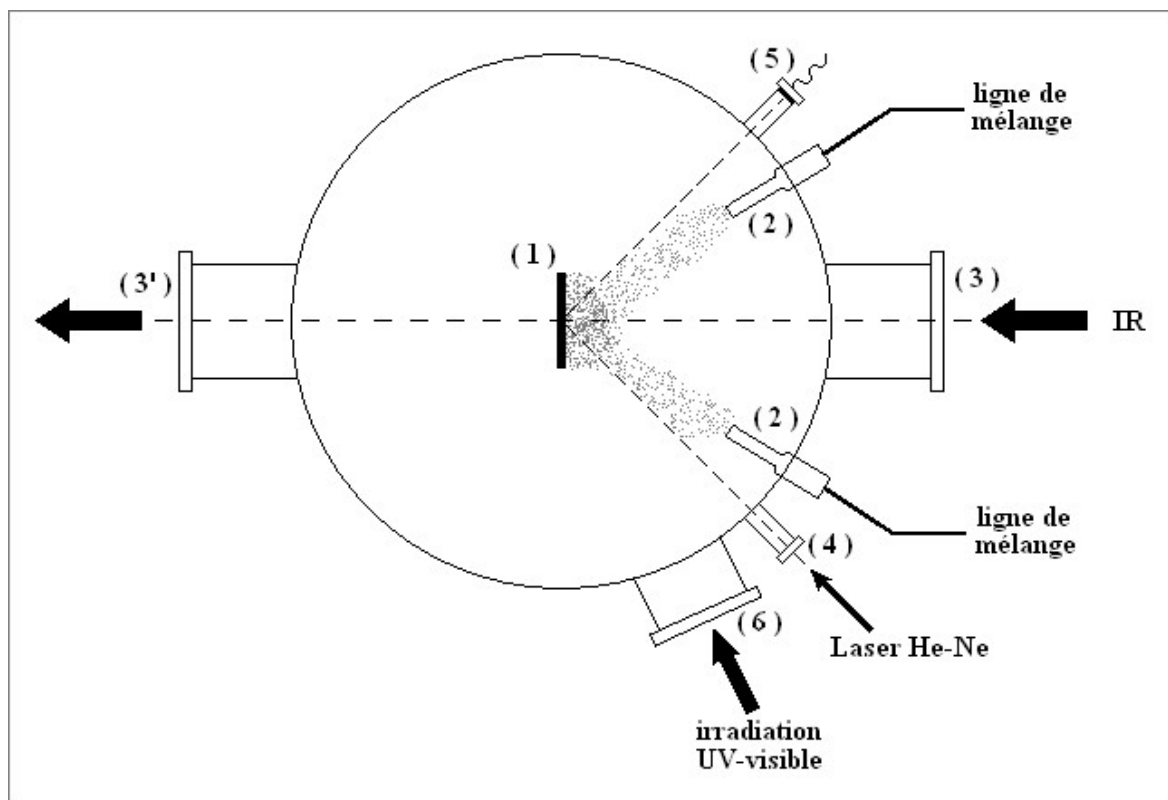


Figure IV-3 : Vue en coupe de l'enceinte – dispositif de croissance de couches minces

Comme le montre la vue schématique en coupe horizontale de l'enceinte (figure IV-3), le gaz de molécules à étudier est injecté par l'intermédiaire de deux tubes (2) et se condense directement sur la fenêtre refroidie du porte-échantillon (1).

Toutes les manipulations effectuées pour cette étude de S_2O ont été réalisées avec des fenêtres de dépôt en KBr dont la gamme de transparence dans le lointain infrarouge s'arrête autour de 400 cm^{-1} . Les fenêtres de l'enceinte, (3) et (3'), permettent le passage du faisceau infrarouge du spectromètre et sont elles aussi, en KBr.

L'épaisseur du condensat peut être mesurée au cours du dépôt grâce à une méthode interférométrique comprenant un laser He-Ne et une photodiode (5) qui mesure l'intensité du laser réfléchi par l'ensemble [film + substrat]. Le faisceau laser pénètre dans la cellule par une bride (4) munie d'une fenêtre transparente dans le visible.

La courbe de variation de l'intensité réfléchi par le laser au cours du temps est enregistrée sur papier, par une table traçante et cela permet aussi de contrôler la régularité du dépôt et sa vitesse.

3- Spectromètre :

Le spectromètre utilisé est un spectromètre commercial à transformée de Fourier de modèle Nicolet 800.

Pour toutes les manipulations effectuées dans cette étude, nous avons configuré le spectromètre de façon à couvrir une gamme spectrale large allant de l'infrarouge moyen à l'infrarouge proche ($\sim 400 - 8000 \text{ cm}^{-1}$) avec une résolution moyenne de 1 cm^{-1} .

La source IR utilisée est une source Globar, la séparatrice est en KBr et le détecteur, un DTGS protégé par une fenêtre en KBr.

4- Dispositif d'irradiation UV-visible :

Dans certaines expériences, le dépôt préparé a été irradié par une source à arc. Le faisceau UV-visible pénètre par la bride (6) (figure IV-3) munie d'une fenêtre MgF_2 transparente dans cette gamme spectrale.

Pour ce type d'expériences, afin que l'irradiation soit homogène sur tout le dépôt, le porte-échantillon (1) est tourné et placé perpendiculairement à l'axe du faisceau d'irradiation. Cela ne perturbe pas le passage du faisceau IR du spectromètre qui traverse toujours le dépôt en son centre. Par contre, le contrôle de l'épaisseur par le dispositif de réflexion laser est empêché dans ce cas-là.

Le but de ces expériences est de faire subir aux dépôts le même type d'irradiation UV-visible que celle que doit subir la surface de Io de la part du rayonnement solaire, et d'observer les modifications éventuelles que ces radiations engendrent.

Les lampes à arc à xénon sont celles qui reproduisent au mieux la forme du spectre solaire de l'infrarouge à l'ultraviolet proche. Nous avons donc choisi d'irradier nos échantillons avec un dispositif optique (Oriel) muni d'une lampe à arc à xénon de 150 Watt pour laquelle les ultraviolets sont renforcés.

Le figure IV-4 présente l'irradiance solaire calculée à partir des données de Smith et al. [1974] pour une distance de 5.2 unités astronomiques (= distance moyenne entre Io et le soleil). L'irradiance est donnée en fonction de la longueur d'onde. Sur le même graphique, est présentée l'irradiance de la lampe à xénon utilisée, calculée pour une distance de 25 cm (= distance entre la lampe et l'échantillon). Entre 400 et 700 nm, l'irradiance de la lampe reproduit très bien celle du soleil sur la surface de Io. Entre 200 et 400 nm, l'irradiance du soleil chute beaucoup plus vite que celle de la lampe. Ainsi, dans cette gamme spectrale, l'irradiance de la lampe placée à 25 cm de l'échantillon est supérieure à l'irradiance solaire.

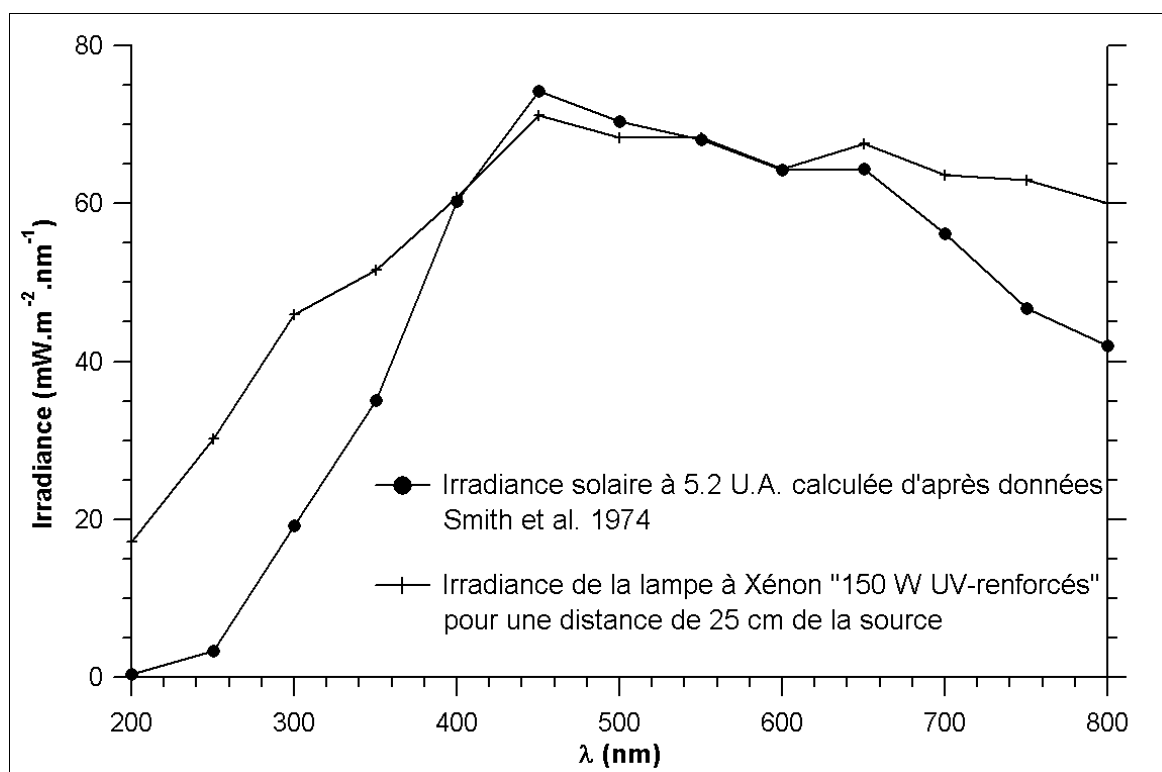


Figure IV-4 : Irradiance solaire sur Io comparée à l'irradiance de la lampe à xénon sur l'échantillon

5- Réacteur chimique développé, modification de la ligne de mélange et adaptation au système cryogénique :

L'ensemble cryogénique décrit dans les paragraphes qui précèdent, est relié à une ligne de mélange ultraviolette qui initialement avait été développée pour étudier des molécules de gaz standards telles que SO_2 , CH_4 , N_2 etc..., voire des produits liquides dans les conditions ambiantes de température et de pressions (tels que H_2O) et dont il suffit de prélever la vapeur en équilibre au dessus du liquide et la faire passer par les tuyaux (2) (Figure IV-3) vers la fenêtre de dépôt refroidie.

Le monoxyde de disoufre nécessitant une synthèse in situ et une déposition à basse température immédiatement après production de la molécule, nous avons développé un réacteur chimique et quelque peu modifié la ligne de mélange afin d'adapter le tout à l'étude de cette molécule et à son mode de synthèse (réaction [9]).

Le schéma du réacteur en verre borosilicaté que nous avons fait réaliser est présenté dans la figure IV-5.

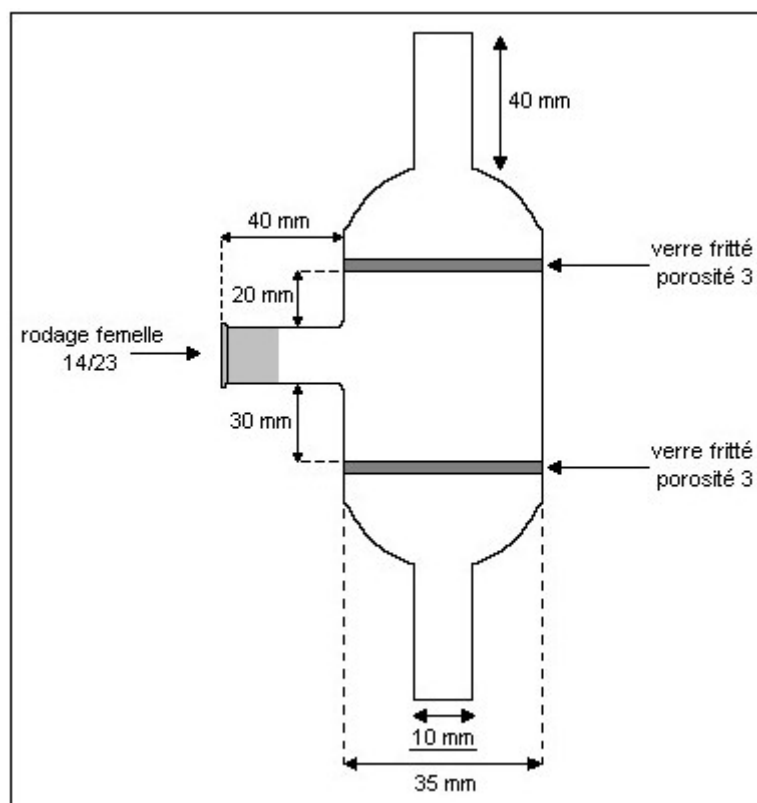


Figure IV-5 : Schéma du réacteur en verre

Le sulfure d'argent (99 % - Merck-VWR) se présente sous forme de poudre de grains de tailles assez variables pouvant atteindre pour les plus grands 1 à 1.5 mm de diamètre. Nos expériences montrent que lors d'une synthèse, seul 10 à 15 % de la masse du sulfure d'argent réagit. En effet, la synthèse [9] étant une réaction de chimie hétérogène faisant intervenir un gaz et un solide, seule la surface des grains de Ag_2S peut réagir. Au fur et mesure de la réaction, la surface des grains va se recouvrir de chlorure d'argent, AgCl , (noir au contact de la lumière) [voir figure IV-18] et ne sera plus réactive vis à vis du chlorure de thionyle. Le sulfure d'argent est un matériau très dur, il est très difficile de le broyer pour augmenter la surface réactive. Pour toutes les expériences, il doit donc être en large excès par rapport au chlorure de thionyle.

Le sulfure d'argent, sans aucun traitement préalable, est placé dans le réacteur entre les deux plaques de verre fritté de porosité 3. Ces plaques servent uniquement à empêcher le solide d'être aspiré dans le reste de la tuyauterie, mais laissent passer les gaz.

Après remplissage d'une quantité pesée d' Ag_2S , le réacteur est très soigneusement bouché au niveau du rodage femelle RN 14/23 avec un bouchon standard en teflon (VWR) de même dimension, assurant l'étanchéité nécessaire aux manipulations en ultravide.

Pour pouvoir raccorder ce réacteur en verre à la ligne de mélange, qui elle est en inox, tout en assurant une étanchéité maximale permettant de travailler dans l'ultravide, nous avons utilisé des raccords en inox 316 pour ultravide, de type Swagelok, avec des bagues en inox côté tuyau et des bagues en teflon côté tube en verre.

Par ce système, l'entrée du réacteur est reliée à la ligne de mélange qui va servir à amener SOCl_2 sous sa forme gazeuse et le faire réagir avec Ag_2S , et la sortie du réacteur est reliée aux tuyaux de dépôt qui mènent le gaz formé par la réaction vers l'enceinte cryogénique.

La réaction [9] nécessite un chauffage du sulfure d'argent à 160°C . Ainsi, autour de la partie du réacteur contenant Ag_2S , est enroulée une résistance thermique permettant de chauffer le tout et est placée une sonde thermique Pt 100 qui contrôle et régule la température de chauffage.

Le chlorure de thionyle ($> 99\%$, Fluka), second réactif intervenant dans la réaction [9] est liquide à température et pression ambiantes et c'est une molécule très réactive. D'une part, à l'air ambiant, SOCl_2 réagit instantanément avec l'humidité de l'air pour former SO_2 et HCl et d'autre part, c'est un oxydant puissant qui est très corrosif spécialement pour le cuivre et ses alliages.

Cette dernière caractéristique est la plus contraignante. En effet et comme c'est le cas dans la plupart des systèmes ultravides du même type, toute l'étanchéité du dispositif incluant l'enceinte cryogénique et la ligne de mélange, était assurée par des joints CF en cuivre, au niveau des différentes brides du système et par des joints VCR en inox recouvert d'argent, au niveau des raccords du même type. Or, au contact de l'argent et du cuivre, SOCl_2 oxyde immédiatement ces derniers. Cela pose un problème d'étanchéité puisque le cuivre notamment part en lambeaux, mais surtout cette réaction d'oxydation décompose tout le SOCl_2 en SO_2 et rend donc impossible la réaction [9] de synthèse de S_2O .

Pour pallier ce problème, nous avons remplacé les joints VCR précédents par des joints VCR en inox pur et les joints CF en cuivre par des joints en nickel et des joints en inox 314L (moins dur que de l'inox 316) usinés spécialement à cet effet.

Après ce changement de joints, l'ultravide a été testé sur tout le système et il est aussi bon qu'avec les joints en cuivre et les joints inox argentés.

A l'intérieur de l'enceinte cryogénique, les deux étages du cryostat sont eux aussi en cuivre. Même si théoriquement, ils ne devraient pas être mis au contact de SOCl_2 puisque ce dernier ne devrait pas se déposer à l'intérieur de l'enceinte, les polysulfoxydes qui s'y formeront lors de la polymérisation de S_2O sont eux aussi corrosifs vis à vis du cuivre. Nous avons donc

protégé le cuivre du cryostat en enroulant autour, du ruban adhésif en aluminium pour basse température et aussi du ruban en teflon pour les parties sensibles contenant la résistance thermique et les contacts électriques.

Pour amener le chlorure de thionyle sous sa forme gazeuse vers le sulfure d'argent, une fiole en verre borosilicaté (figure IV-6) est remplie de SOCl_2 et le liquide est dégazé pendant 5 à 10 minutes sur une pompe à membrane en teflon (ILMVAC) pour purifier la phase gazeuse en équilibre avec le liquide et se débarrasser d'un maximum de SO_2 et de HCl . Le robinet Rotaflo de la fiole est ensuite refermé et la fiole est branchée sur la ligne de mélange grâce à un raccord Swagelok en inox 316 muni de bagues en teflon du même type que celui utilisé pour le réacteur.

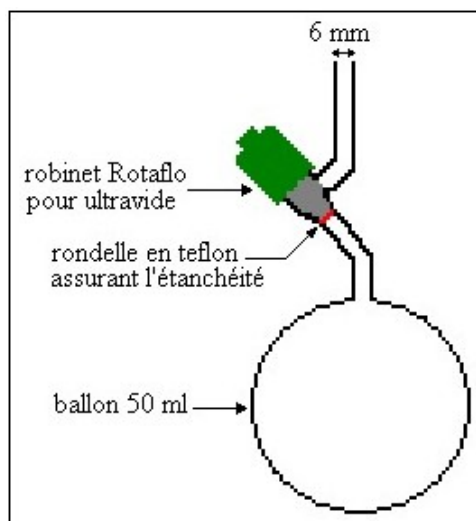


Figure IV-6 : Schéma de la fiole en verre contenant SOCl_2

Comme le montre le schéma général simplifié du dispositif (figure IV-7), lorsque le robinet Rotaflo V_5 de la fiole de SOCl_2 et la vanne V_4 sont ouverts, la bulle de mélange va être remplie de gaz de chlorure de thionyle (V_6 , V_3 , V_7 et V_8 étant fermées). A 20°C , la pression de vapeur saturante de SOCl_2 est de 122 mbar (calculée à partir des données CRC Handbook of Chemistry and Physics 1990-91), c'est donc la pression maximale qui peut remplir la bulle. Deux capteurs de pression de type Baratron (un capteur $10 \text{ mbar} \pm 0.001$ et un capteur $1000 \text{ mbar} \pm 0.1$) permettent de mesurer avec précision la pression du gaz remplissant la bulle de mélange et donc de contrôler la quantité de gaz qui sera consommée pendant la réaction.

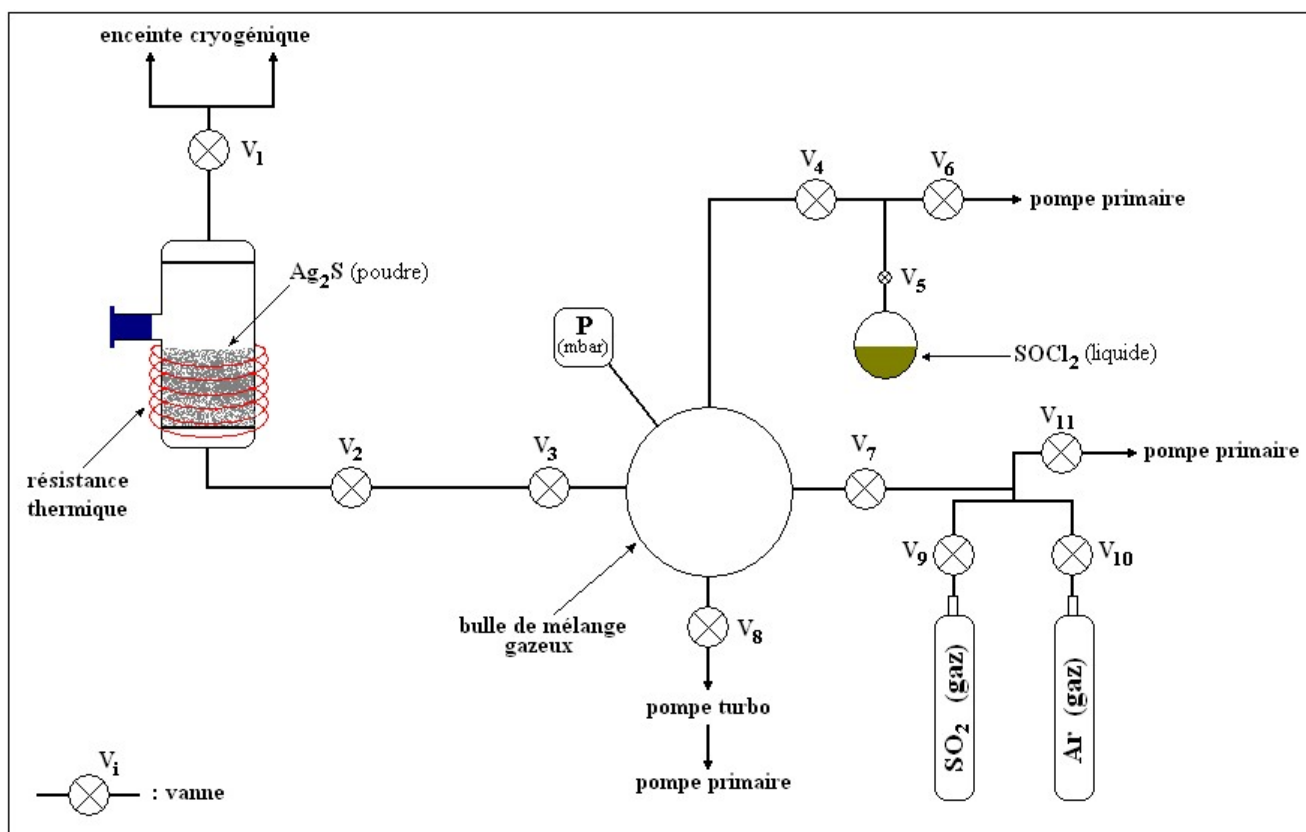


Figure IV-7 : Schéma simplifié du dispositif expérimental

Lorsque la bulle est remplie de la quantité de gaz voulue, V_4 est refermée et SOCl_2 va pouvoir être amené au réacteur contenant Ag_2S chauffé, grâce aux vannes V_3 et V_2 qui règlent le débit.

La vanne V_1 est intercalée entre le réacteur et les tuyaux de dépôt afin de pouvoir à tout moment isoler ces deux parties du dispositif, le réacteur et l'enceinte cryogénique.

Etant donné que S_2O est peu stable et que sa formation par la réaction de SOCl_2 sur Ag_2S est instantanée, la vanne V_1 est ouverte avant le début de la réaction afin que le gaz formé puisse immédiatement passer à travers les tuyaux de dépôt vers l'enceinte cryogénique et se déposer sur la fenêtre KBr refroidie. Les vannes V_2 et V_3 qui servent à réguler le débit de SOCl_2 règlent en même temps la vitesse de dépôt de S_2O .

Sur la ligne de mélange peuvent aussi être branchées des bouteilles de gaz divers ; dans le cas de notre étude, SO_2 et Ar, qui sont aussi reliées à la bulle de mélange (vannes V_7 , V_9 et V_{10}) et qui pourront y être mélangés à SOCl_2 en des quantités mesurables précisément grâce au capteur de pression de la bulle.

Toute la ligne de mélange, réacteur, fiole et bouteilles de gaz compris, sont reliés à une pompe turbomoléculaire et une pompe primaire Alcatel de type « chimique » qui sert au pompage des produits corrosifs tels le chlorure de thionyle, SOCl_2 , et le dioxyde de soufre, SO_2 .

Avant toute manipulation, le dispositif complet est séparé en trois parties isolées grâce aux vannes V_1 et V_2/V_3 : l'enceinte cryogénique, le réacteur et la ligne de mélange. Après fermeture des vannes V_5 (robinet Rotaflo de la fiole de SOCl_2), V_9 et V_{10} , la ligne de mélange est entièrement et longuement pompée afin d'atteindre un vide aux alentours de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Lorsque V_1 est fermée et l'enceinte cryogénique longuement pompée et étuvée à 60°C , le vide atteint assez rapidement une pression de 10^{-7} mbar dans l'enceinte. Lorsqu'on ouvre V_1 pour pomper et purger aussi le réacteur contenant le sulfure d'argent, le vide atteint varie selon les manipulations entre 1.5 et $2.5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

b- Expériences réalisées

Cette étude ayant pour finalité l'application planétologique ionienne, nous avons choisi de déposer, de caractériser et de faire évoluer S_2O dans des conditions expérimentales qui se rapprochent graduellement et le plus possible des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation solaire, de la surface du satellite Io.

Trois types d'expériences ont ainsi été effectués : des dépôts en matrice d'argon, des dépôts purs du gaz synthétisé par la réaction [9] et des dépôts en matrice de SO_2 .

1- Dépôts en matrice d'argon :

Ces expériences permettent de reproduire ce qui a déjà été effectué en caractérisation infrarouge de S_2O . Cela, afin de valider notre dispositif expérimental et de vérifier que S_2O en est bien le produit majoritaire.

Le chlorure de thionyle, SOCl_2 , est mélangé à l'argon en des proportions précises variant suivant les manipulations entre $1/500$ et $1/100$. Le mélange est ensuite envoyé dans le réacteur pour que SOCl_2 y réagisse avec Ag_2S et produise S_2O .

Tous les dépôts ont été réalisés à 20 K (sauf un, à 16 K). Des cycles thermiques légèrement différents suivant les manipulations, ont ensuite été appliqués à ces dépôts. Le but

étant d'observer l'évolution physico-chimique de S_2O en fonction de l'élévation de température et l'évaporation de la matrice d'argon.

2- Dépôts sans matrice :

Ces expériences ont pour but de simuler le dépôt direct de S_2O sur une surface froide à partir d'un gaz initial chargé de cette même molécule.

La température de dépôt est fixée à 85 K pour la plupart des expériences et correspond à la température de nuit de la surface ionienne. Une manipulation a été réalisée en déposant le gaz à 130 K et une autre à 90 K.

Etant donné la rapide dismutation de S_2O en SO_2 et soufre juste après sa production, le débit de $SOCl_2$ doit être optimisé. D'une part, il doit être suffisamment lent pour permettre à $SOCl_2$ de réagir sur Ag_2S et pour obtenir un dépôt de bonne qualité optique. D'autre part, il doit être suffisamment rapide afin de minimiser le temps de séjour de S_2O dans le réacteur et pour que cette dernière molécule se condense rapidement sur le piège froid que constitue la fenêtre de dépôt portée à 85 K. Le débit moyen de $SOCl_2$ pour toutes les expériences variait entre 2 et 7 mmol/h. Cela correspondait à une pression à l'intérieur de l'enceinte variant en moyenne entre 2 et 8.10^{-5} mbar en cours de dépôt.

Après dépôt, il était important de tester la stabilité thermique du condensat de S_2O , ainsi que d'observer sa transformation progressive en polysulfoxydes en fonction de l'élévation de température. Nous avons fait subir à chaque dépôt, des cycles thermiques légèrement différents. Le palier thermique principal et commun à tous ces cycles se situant à 110 K, c'est à dire à la température moyenne de la surface de Io.

Suite à ces manipulations, et afin de mieux simuler les conditions ioniennes, des expériences ont été menées en faisant subir des irradiations UV-visibles au dépôt chauffé à 110 K. Cela, afin d'observer l'effet combiné des irradiations et du chauffage sur l'évolution du condensat.

3- Dépôts en matrice de SO_2 :

Le dioxyde de soufre, SO_2 , domine largement les spectres IR de la surface ionienne. C'est le composé volatil largement majoritaire issu des volcans et sa cartographie à la surface montre son omniprésence. Pour se rapprocher le plus possible des conditions ioniennes, il est donc important de reproduire en laboratoire la condensation d'un gaz de SO_2 contenant 1 à 10 % de S_2O piégé par une surface froide (85 K). Cela afin de voir dans ces conditions de

mélange, les éventuelles modifications des caractéristiques spectrales de S_2O et l'influence que cela peut avoir sur sa polymérisation.

Afin de produire ce type de dépôts, $SOCl_2$ a été mélangé à SO_2 en des proportions précises : $P(SOCl_2)/P(SO_2) = 2/100$ ou $10/100$ suivant les manipulations.

Le gaz ainsi préparé dans la bulle de mélange (figure IV-7) a ensuite été envoyé dans le réacteur avec un débit variant entre 2 et 3 mmol/h. Cela correspondait dans l'enceinte cryogénique, à une pression enregistrée autour de $3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar au cours du dépôt.

Les dépôts ont ensuite subi le même type de cycles thermiques et d'irradiations UV-visibles que les dépôts réalisés sans matrice.

Une expérience a toutefois été menée en intercalant devant le faisceau d'irradiation de la lampe à arc, un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est située à 500 nm. Cela afin de déterminer quelle gamme spectrale est réellement efficace pour induire la polymérisation de S_2O .

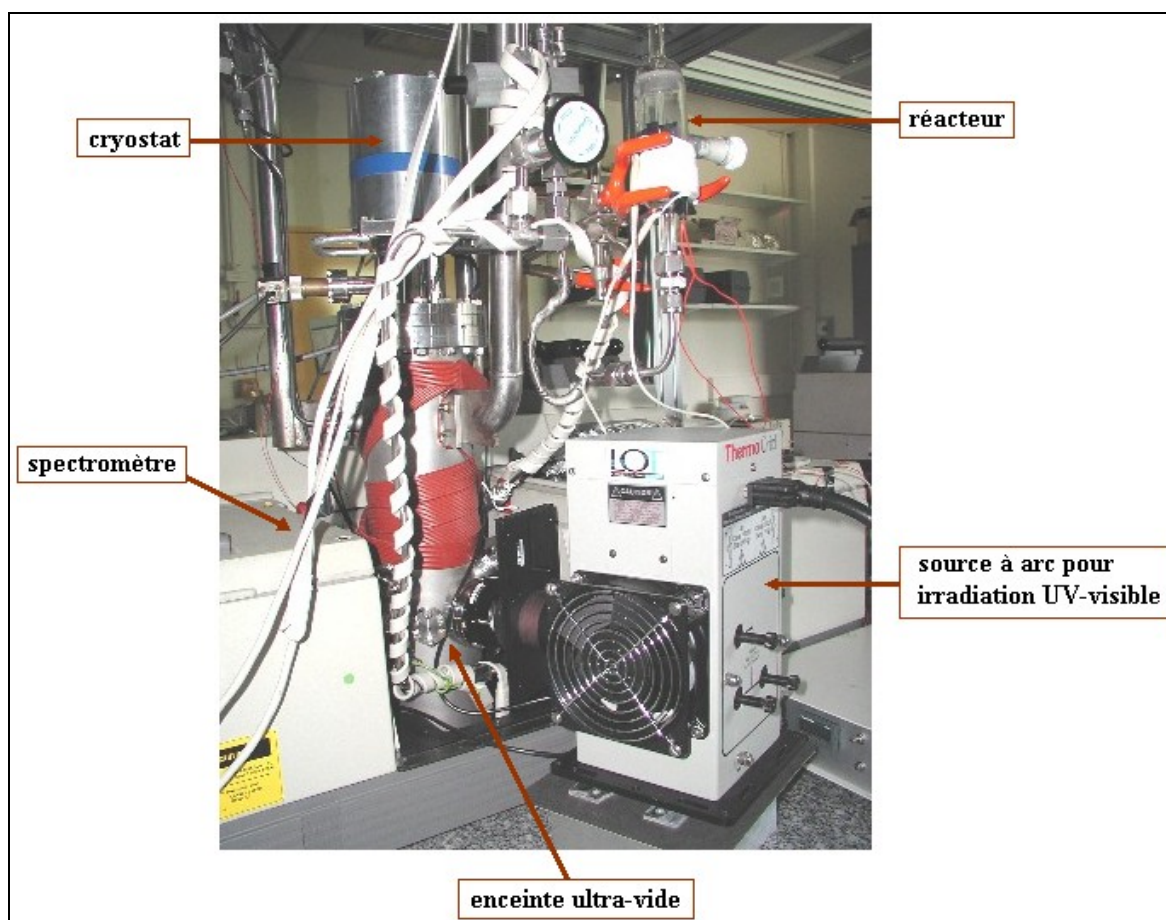


Figure IV-8 : Photo d'une partie du dispositif expérimental comprenant le réacteur, l'enceinte cryogénique ultravide, le spectromètre et la source à arc

c- Résultats expérimentaux :

1- Dépôts en matrice d'argon :

Impuretés présentes dans les dépôts :

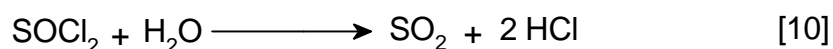
Les spectres de tous ces dépôts, réalisés à 20 K (ou à 16 K), montrent que les molécules principales emprisonnées par la matrice sont S₂O et SO₂.

Aux côtés de ces molécules qui sont l'objet premier de notre étude, quelques impuretés apparaissent sur la plupart des spectres. Il s'agit de HCl, de H₂S, de H₂O, d'une molécule organique de formule C_xH_y, probablement l'éthane, C₂H₆, de CO₂ et de COS.

Toutes ces impuretés apparaissent en des quantités variables suivant les manipulations, mais sont toujours négligeables par rapport aux deux oxydes de soufre. Nous allons brièvement détailler l'origine de ces impuretés :

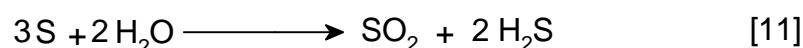
* H₂O et CO₂ : malgré l'ultra-vide imposé, ces deux molécules peuvent subsister adsorbées en quantités infimes sur les parois du système. Il est d'ailleurs, tout particulièrement difficile de se débarrasser entièrement de la vapeur d'eau et il en subsiste souvent une faible quantité adsorbée dans l'enceinte ultra-vide, sur les parois en verre du réacteur et sur le sulfure d'argent. Ainsi, il apparaît toujours un peu de glace d'eau sur le spectre d'un dépôt laissé tel quel plusieurs heures à la même température dans l'enceinte coupée du reste du système (vanne V₁ fermée).

* HCl : cette molécule apparaît sur les spectres de certaines manipulations suite à l'hydrolyse d'une infime quantité de SOCl₂ dans la fiole de préparation du réactif ou dans la tuyauterie, avant qu'il ne puisse réagir sur Ag₂S. La réaction d'hydrolyse est la suivante :



Malgré le long pompage de toute la ligne de mélange et le dégazage de la fiole de SOCl₂ avant le début de chaque expérience, il peut subsister une infime quantité de vapeur d'eau adsorbée dans le système. SOCl₂ réagit instantanément au contact de ces molécules de H₂O pour produire le chlorure d'hydrogène.

* H₂S : le sulfure d'hydrogène semble être lié aux molécules d'eau qui restent adsorbées sur le sulfure d'argent malgré étuvage et pompage. A 160°C, cette eau peut réagir avec le soufre résultant de la dismutation de S₂O (réaction [2]) pour produire H₂S et SO₂ suivant la réaction :



* C_xH_y : la molécule organique qui apparaît dans la plupart des manipulations est un résidu présent dans le sulfure d'argent commercial que nous avons utilisé. Les bandes d'absorption IR qui apparaissent semblent indiquer que c'est principalement de l'éthane, C_2H_6 .

* COS : l'origine de cette molécule n'est pas certaine, mais elle pourrait être le résultat d'une réaction secondaire entre S_2O et CO_2 .

La figure IV-9 montre les impuretés apparaissant dans deux dépôts différents réalisés à 20 K. Le premier dépôt, (a), a été réalisé avec un rapport $SOCl_2/Ar$ égal à 1/500 et une quantité de $SOCl_2$ consommé de $2.92 \cdot 10^{-5}$ moles. Le second, (b), a été obtenu avec un rapport $SOCl_2/Ar$ égal à 1/100 et une quantité de $SOCl_2$ consommé de $5.65 \cdot 10^{-5}$ moles. Pourtant, le premier dépôt présente nettement plus d'impuretés que le second. Cela est dû au sulfure d'argent. En effet, ce dernier n'a pas été changé entre les deux manipulations. Ainsi, lors de la seconde expérience, une bonne partie des impuretés (H_2O et C_xH_y) ont soit déjà réagi, soit ont déjà été désorbées lors de la première expérience.

Lors des paliers thermiques appliqués pendant les diverses expériences, les bandes d'absorption IR des impuretés se modifient beaucoup, puis disparaissent progressivement (figure IV-10). En effet, l'argon commence à se volatiliser à 30 K et disparaît entièrement à 40 K. Les molécules ne sont plus piégées et diluées dans la matrice, il est alors normal que leurs bandes d'absorption IR changent en conséquence.

D'autre part, certaines peuvent former entre elles des complexes ou être très fortement influencées par la présence des autres espèces moléculaires (SO_2 , S_2O et H_2O notamment) et par la température. Ce qui explique certaines différences avec les spectres de ces molécules prises pures à des températures équivalentes ou différentes.

C'est le cas principalement de H_2S . En matrice d'argon, cette molécule présente une bande principale fine à 2663 cm^{-1} . A 40K, cette bande se transforme dans la plupart des expériences, en une bande très large centrée autour de 2530 cm^{-1} , puis ensuite, autour de 2560 cm^{-1} à 85 K, et disparaît à 110 K. Or, lorsque H_2S est déposé pur à 90 K, il présente trois bandes fines à 2528 , 2539 et 2549 cm^{-1} .

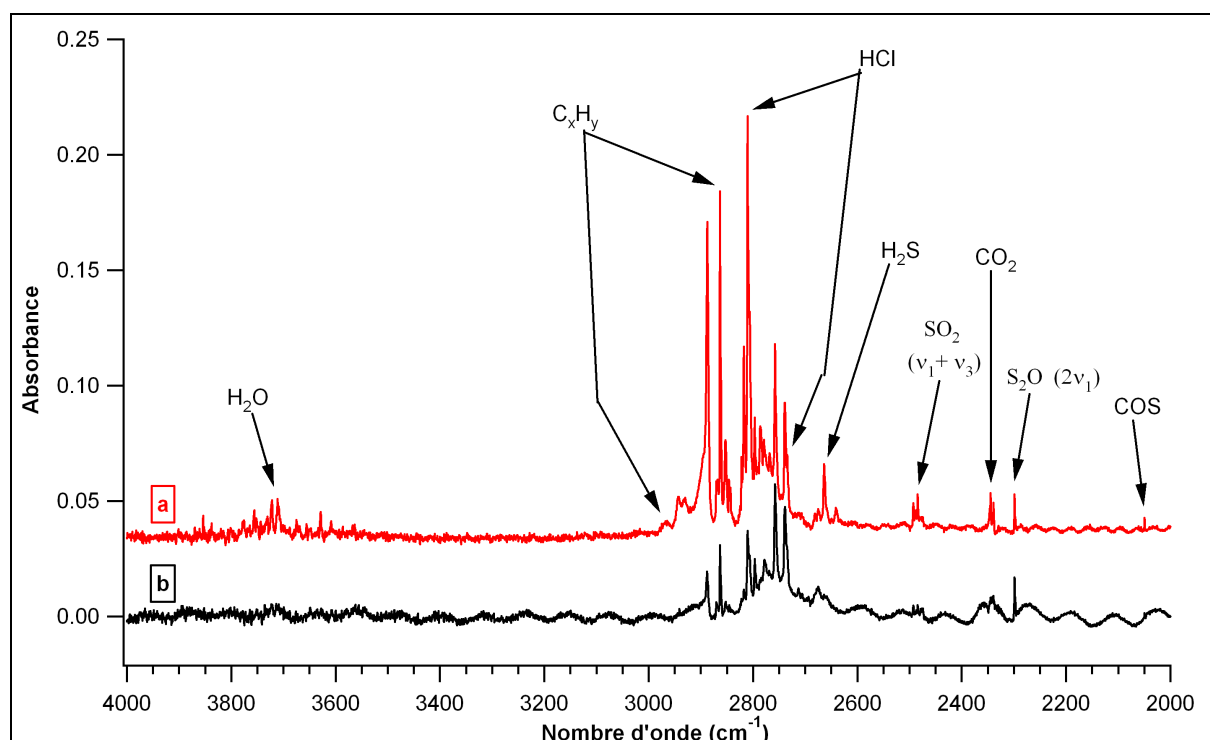


Figure IV-9 : Spectres IR faisant apparaître les impuretés présentes dans deux dépôts différents
a– mélange $\text{SOCl}_2/\text{Ar} = 1/500$, quantité de SOCl_2 consommé = $2,92 \cdot 10^{-5}$ mol
b– mélange $\text{SOCl}_2/\text{Ar} = 1/100$, quantité de SOCl_2 consommé = $5,65 \cdot 10^{-5}$ mol
 (le spectre **a** a été translaté verticalement pour plus de clarté)

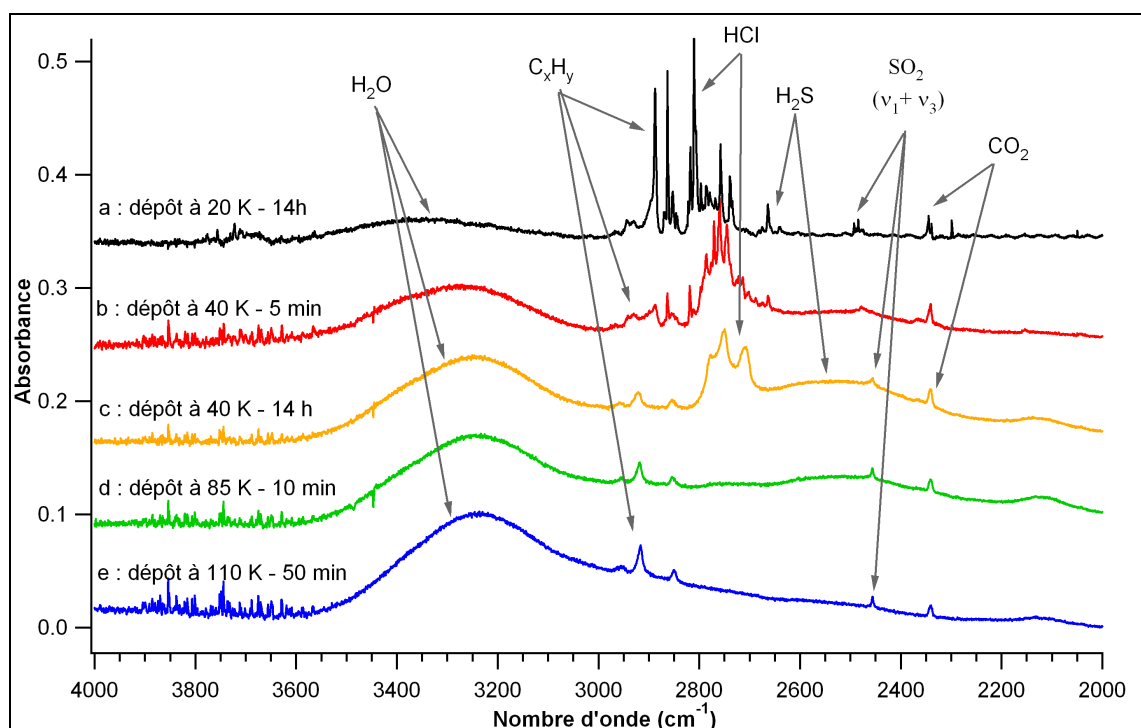


Figure IV-10 : Evolution du spectre des impuretés en fonction du chauffage du dépôt
 (mélange $\text{SOCl}_2/\text{Ar} = 1/500$, quantité de SOCl_2 consommé = $2,92 \cdot 10^{-5}$ mol)
a : spectre du dépôt après 14 h à 20K, **b** : spectre après 5 min à 40K, **c** : spectre après 14 h à 40K,
d : spectre après 10 min à 85K, **e** : spectre après 50 min à 110K
 (les spectres **a**, **b**, **c** et **d** ont été translatés verticalement pour plus de clarté)

Les oxydes de soufre, S₂O, SO₂, et SO en matrice d'argon :

Les figures IV-12 présentent les spectres obtenus à 20 et 30 K pour deux types de dépôts en matrice, un dépôt où le taux de dilution dans l'argon est de 1/500, et un dépôt où il vaut 1/100. Ces figures ainsi que le tableau IV-11 indiquent les bandes IR obtenues pour chaque molécule et leurs caractéristiques (position, forme et évolution en fonction de l'élévation de température).

- **S₂O** : la bande de vibration ν_2 de S₂O se situant juste à la limite de transmission des fenêtres KBr que nous utilisons ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$), nous ne pouvons relever sa position avec exactitude : les spectres sont trop bruités entre 370 et 400 cm^{-1} .

En revanche, pour ce qui concerne ν_1 et ν_3 , les positions des bandes du S₂O que nous obtenons, correspondent bien à celles relevées par Hopkins et al. [1975a] et Lo et al. [2002] pour $^{32}\text{S}_2^{16}\text{O}$. La bande ν_1 se situe à 1157 cm^{-1} et ν_3 à 673 cm^{-1} . Ces positions sont identiques pour tous les dépôts réalisés à 20 K, mais diffèrent légèrement pour le dépôt réalisé à 16 K pour lequel, les deux bandes sont légèrement plus larges et ν_3 se situe à 674.5 cm^{-1} .

Aux côtés de ces bandes bien définies et facilement identifiables, apparaissent des bandes moins intenses et un amas de petites bandes dont les attributions respectives sont moins directes. Ainsi, autour de la bande de stretching S-S, apparaissent, une bande située à 663 cm^{-1} et un amas centré autour de 680.5 cm^{-1} , et au côté de la bande de stretching S-O, apparaît un amas de bandes dont celles qui concernent S₂O se situent à 1150 , 1145.5 et 1142 cm^{-1} .

La bande à 663 cm^{-1} est attribuée aux isotopomères $^{34}\text{S}^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ et $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, et celle à 1145.5 cm^{-1} à l'isotopomère $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, suivant en cela les attributions de Hopkins et al. [1975a] et leurs intensités comparées à celles des bandes $^{32}\text{S}_2^{16}\text{O}$ correspondantes.

Par contre, l'amas autour de 680.5 cm^{-1} (679 , 680.5 et 683.5 cm^{-1}) et les bandes un peu larges à 1150 et 1142 cm^{-1} sont très probablement liés à des dimères de S₂O. D'abord, ces bandes n'apparaissent pas ou alors très faiblement sur les spectres de Lo et al. [2002] qui ont utilisé un taux de dilution de 1/1000, inférieur à ceux de nos expériences. Ensuite, relativement à l'intensité de la bande du monomère, elles sont plus importantes dans les expériences avec dilution à 1/100 que dans celles où le rapport SOCl₂/Ar était de 1/500. Enfin, elles sont les seules (avec celles correspondant aux dimères de SO₂) qui augmentent légèrement lorsqu'on augmente la température

du dépôt progressivement à 30 K. En effet, ce chauffage a pour conséquence entre autre, de favoriser la diffusion des molécules à travers la matrice et de pouvoir ainsi former des dimères.

- **SO₂** : les spectres obtenus montrent tous clairement que dans toutes les manipulations réalisées, le dioxyde de soufre, SO₂, ne peut être considéré comme un produit négligeable de la réaction de synthèse de S₂O. Les quantités de SO₂ relativement à celles du monoxyde de disoufre, sont variables suivant les expériences, mais elles sont toujours importantes. Il arrive même que SO₂ soit légèrement majoritaire dans certains dépôts.

Le dioxyde de soufre qui se retrouve dans les dépôts a plusieurs sources. Une partie de ce SO₂ a la même origine que les impuretés qui s'y retrouvent elles aussi. En effet, l'hydrolyse de SOCl₂ produit du SO₂ en même temps que HCl et la réaction du soufre avec l'eau donne H₂S et SO₂. De plus, le sulfure d'argent commercial utilisé contient quelques métaux (Ag, Cu, Fe etc...) à l'état de traces, qui au contact de SOCl₂ s'oxydent et forment du SO₂. Cette partie du dioxyde de soufre est difficilement quantifiable car elle est variable suivant les expériences, mais il est évident qu'un dépôt dont le spectre présente peu d'impuretés (HCl et H₂S), contient peu de SO₂ produit de la même façon.

L'autre origine du dioxyde de soufre est la dismutation de S₂O en phase gazeuse avant condensation (réaction [2]). Cette source devient de plus en plus prépondérante lorsqu'on diminue le taux de dilution de SOCl₂ et donc, celui de S₂O, dans l'argon, car cela augmente les chances pour que deux molécules de S₂O se rencontrent et réagissent ensemble.

Les positions des bandes du SO₂ correspondent bien aux positions relevées par Schriver-Mazzuoli et al. [1995] pour SO₂ pur condensé en matrice d'argon à 20 K. Deux types de sites différents apparaissent pour le dioxyde de soufre, un site stable et un site métastable. Les bandes correspondant au site métastable diminuent notablement lors du chauffage à 30 K. Des dimères de SO₂ se forment aussi. Ils sont majoritaires dans les expériences à faible dilution dans le gaz rare et à 30 K, leur intensité augmente.

- **SO** : une petite bande apparaît à 1136.5 cm⁻¹ et diminue très légèrement à 30 K. Cette bande est attribuée à la molécule SO. Relativement à la bande ν_1 de S₂O, la bande due

à SO est un peu plus intense dans les manipulations à plus forte dilution dans la matrice de gaz rare. En effet, SO est un sous produit de la décomposition de SOCl_2 dans le réacteur chauffé. Plus la dilution en matrice est importante, plus les molécules de monoxyde de soufre ont du mal à se recombiner pour former SO_2 et S_2O (réaction [1]).

Soufres S_3 et S_4 :

Deux bandes faibles apparaissent dans nos spectres vers 675.5 et 677 cm^{-1} (figures IV-12). Elles sont mal définies, car elles se situent juste dans l'aile de la bande des dimères de S_2O . Lors du chauffage à 30 K , la première bande soit augmente légèrement, soit reste inchangée, et la seconde diminue. Ces positions de bandes et leurs comportements correspondent à deux bandes attribuées à la vibration ν_3 de S_3 par Brabson et al [1991] et Hassanzadeh et al. [1992]. Dans ces deux études des allotropes S_3 et S_4 du soufre, les bandes de stretching antisymétrique du thiozone se situent plus précisément à 674.5 , 676.2 et 680.0 cm^{-1} en matrice d'argon, à 12 K . Dans notre étude, la bande à 680 cm^{-1} est probablement simplement occultée par la bande plus intense et large des dimères de S_2O .

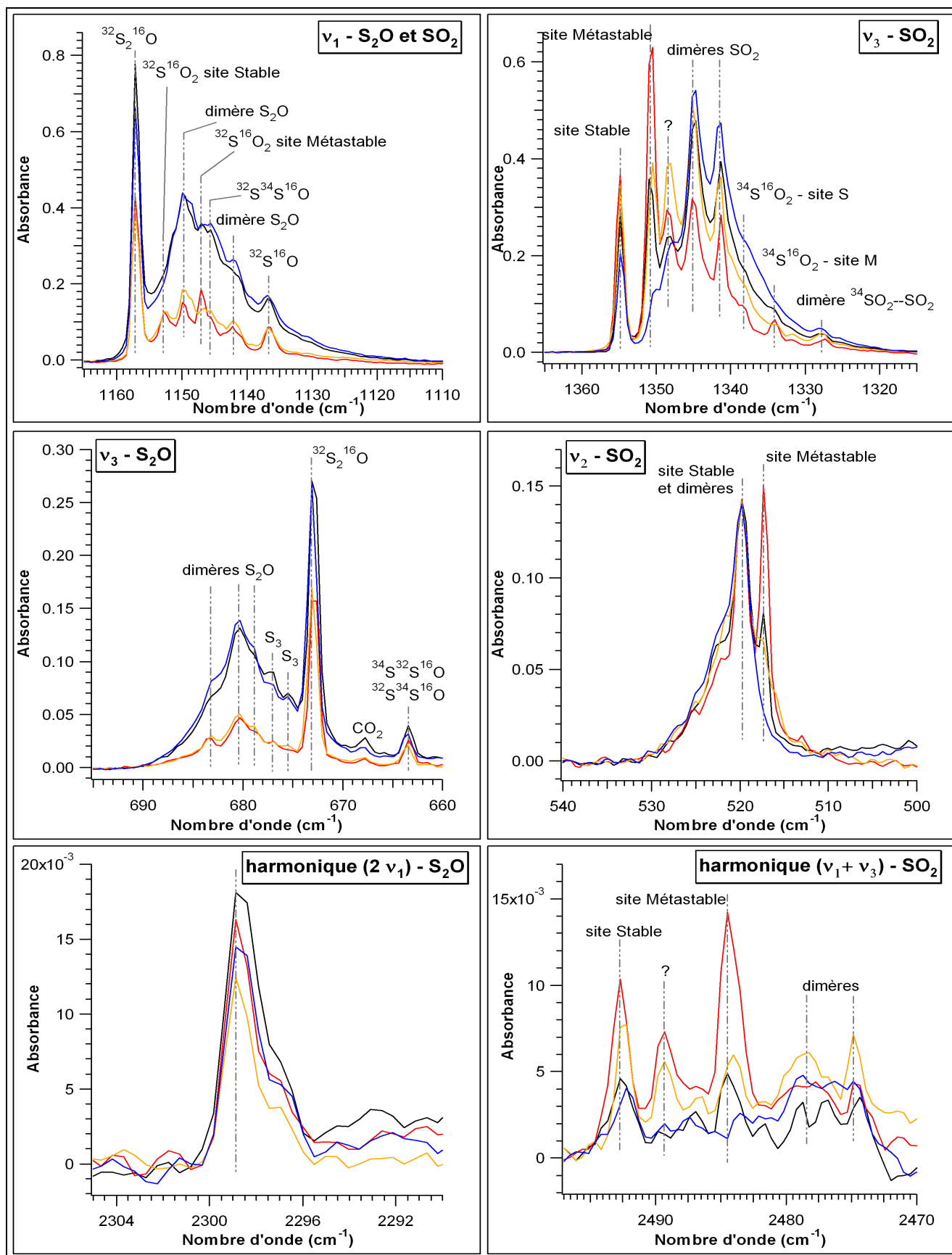
D'après les deux références précitées, la bande ν_1 de S_3 se situe à 584.7 et 581.5 cm^{-1} et l'isomère majoritaire de symétrie C_{2h} de S_4 a une bande située à 661.6 cm^{-1} dans l'infrarouge. Ces bandes sont au moins dix fois moins intenses que la bande ν_3 de S_3 . On ne peut les observer que dans des dépôts chargés de ces deux allotropes du soufre.

Ces bandes n'apparaissent pas sur nos spectres. Par contre, sur les spectres de Lo et al. [2003], une bande attribuable à S_4 apparaît très faiblement vers 662 cm^{-1} , accolée à la bande isotopique de S_2O qui se situe à 663.5 cm^{-1} . Les bandes ν_3 de S_3 y sont aussi identifiables. Les spectres présentés par ces auteurs concernent une quantité de S_2O condensée nettement supérieure à celle que nous avons condensée dans nos expériences. Ainsi, il est fort possible qu'en conséquence, leurs dépôts contiennent aussi plus de S_3 et suffisamment de S_4 pour que ce dernier soit visible sur leurs spectres infrarouges. S'ajoute à cela, une spécificité de notre dispositif expérimental qui minimise les quantités de soufre se retrouvant condensé dans le dépôt. En effet, durant le dépôt, la partie supérieure du réacteur qui ne contient pas de sulfure d'argent, est légèrement refroidie à température ambiante. Cela est suffisant pour qu'une grande partie du soufre résultant de la dismutation de S_2O juste après synthèse, se condense sur les parois du réacteur et n'arrive pas sur la fenêtre de dépôt : de petits grains jaune-pâles sont toujours visibles en fin de réaction, sur les parois de la partie supérieure du réacteur.

A cause des faibles coefficients d'extinction des allotropes du soufre dans l'infrarouge et de la proximité des bandes de stretching nettement plus intenses de S₂O, il est difficile, à la lumière de nos spectres infrarouges, de trancher définitivement la question de la présence de S₃ et S₄ dans les dépôts de S₂O. La présence de S₃ est quasi-certaine, mais en des quantités très faibles par rapport à celles de S₂O et SO₂. Celle de S₄ est probable mais en des quantités tout aussi faibles.

| Attributions | | 20 K - dépôt en matrice Ar |
|--|---|-------------------------------|
| SO ₂ - n ₃ +n ₁ | site Stable | 2492.5 |
| | ? | 2489.5 |
| | site Métastable | 2484.5 |
| | Dimères | 2478.5 |
| | | 2475 |
| S ₂ O - 2n ₁ | ³² S ₂ ¹⁶ O | 2299 |
| SO ₂ - n ₃ | site Stable | 1355 |
| | site Métastable | 1350.5 |
| | ? | 1348.5 |
| | Dimères | 1345 |
| | | 1342 |
| S ₂ O - n ₁ | ³² S ₂ ¹⁶ O | 1157 |
| | ³² S ³⁴ S ¹⁶ O | 1145.5 |
| | Dimères | 1150 |
| | | 1142 |
| SO ₂ - n ₁ | site Stable | 1152.5 |
| | site Métastable | 1147 |
| SO | | 1136.5 |
| S ₂ O - n ₃ | ³² S ₂ ¹⁶ O | 673 |
| | ³² S ³⁴ S ¹⁶ O | |
| | ³⁴ S ³² S ¹⁶ O | 663.5 |
| | Dimères | 679 |
| | | 680.5 |
| S ₃ - n _{as} | | 677 |
| | | 675.5 |
| SO ₂ - n ₂ | site Stable | 520 |
| | site Métastable | 517.5 |
| | Dimères | 520 |

Tableau IV-11 : Récapitulatif des bandes IR de SO₂, S₂O et SO obtenues pour les dépôts en matrice d'argon à 20 K



Figures IV-12 : Spectres de S_2O et SO_2 en matrice d'argon à 20 K et 30 K

-en rouge, spectre d'un dépôt obtenu à 20 K avec $SOCl_2/Ar = 1/500$, en orange, le même dépôt chauffé à 30 K
 -en noir, spectre d'un dépôt obtenu à 20 K avec $SOCl_2/Ar = 1/100$, en bleu, le même dépôt chauffé à 30 K

Evolution des dépôts lors du chauffage et de l'évaporation de la matrice d'argon :

Différents paliers thermiques ont été appliqués aux dépôts condensés initialement à 20 K et chauffés jusqu'à atteindre la température ambiante. Cela a permis de faire ressortir 3 étapes principales de chauffage, communes à toutes les manipulations et durant lesquelles les dépôts et leurs spectres IR subissent une modification importante.

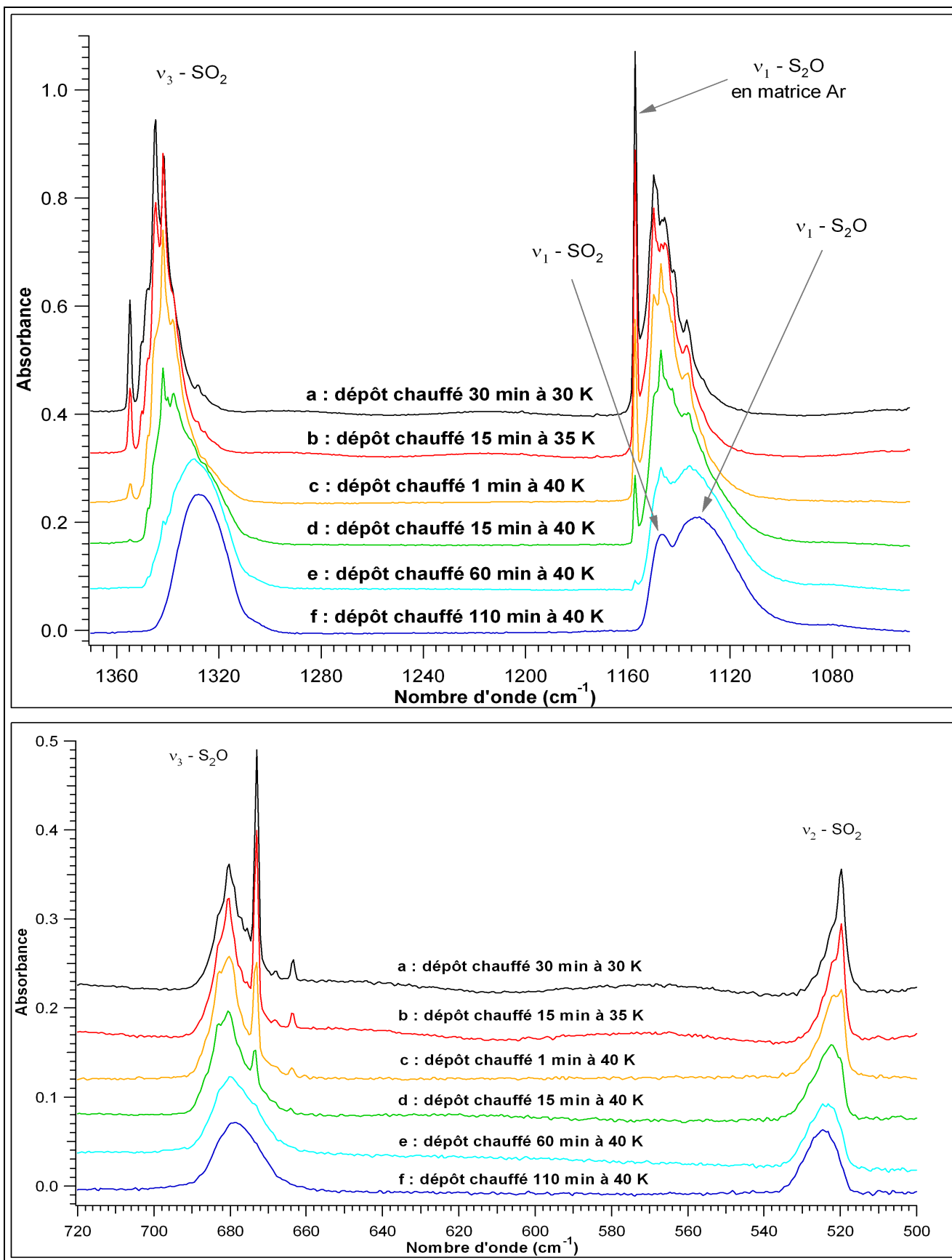
Etape 1 : 40 K – évaporation de la matrice

A 20 K, les dépôts peuvent rester plus de 15 heures sans aucune modification de leurs spectres IR. A cette température, les molécules restent donc piégées dans la matrice en gardant le même type de site matriciel qu'elles avaient juste après dépôt. Comme précisé plus haut, lorsqu'on élève la température progressivement, par pas de 2 ou 5 K, jusqu'à 30 K, on favorise la diffusion des molécules à travers la matrice. Ainsi, à 30 K, les spectres présentent quelques légères modifications : les bandes caractérisant les molécules sous leurs formes monomères et principalement celles qui concernent leurs sites métastables, diminuent au profit des bandes caractérisant les dimères de ces molécules.

Entre 30 et 40 K, la matrice d'argon s'évapore au fur et à mesure de l'élévation de température et du temps. Cela aboutit au changement progressif de « l'environnement moléculaire » des espèces initialement piégées dans la matrice. Chaque molécule de S_2O ou de SO_2 n'est plus isolée des autres par la matrice d'argon, mais se retrouve en interaction plus ou moins forte avec plusieurs autres molécules S_2O et SO_2 . Plus ces interactions seront fortes, plus leurs bandes de vibrations seront « perturbées » par rapport à celles obtenues en matrice d'argon.

Les figures IV-13 montrent l'évolution progressive du spectre IR des dépôts entre 30 et 40 K. Les bandes fines de S_2O et SO_2 caractéristiques des dépôts en matrice se transforment en bandes larges décalées en fréquence par rapport aux bandes initiales. Ainsi, si l'on compare les positions en matrice d'argon de la bande ν_1 de S_2O monomère et de la bande ν_3 de SO_2 monomère en site stable, à ces mêmes bandes après évaporation de la matrice à 40 K, on remarque un important décalage de 25 à 30 cm^{-1} vers les fréquences plus faibles. Les décalages sont beaucoup plus faibles pour les autres bandes.

Au bout d'une centaine de minutes à 40 K, les dépôts n'évoluent plus et leurs spectres restent identiques si on les laisse une vingtaine d'heures à cette température.



Figures IV-13 : Evolution des spectres de S_2O et SO_2 entre 30 et 40K
[dépôt obtenu à partir d'un mélange $\text{SOCl}_2/\text{Ar} = 1/100$ condensé à 20K]
(les spectres a, b, c, d et e ont été translatés verticalement pour plus de clarté)

Toutefois, les spectres obtenus présentent quelques différences suivant les quantités de SO₂ que contient le condensat (figures IV-14 et IV-15, spectres à 40 K). Ainsi, à 40 K, après évaporation totale de l'argon, la bande ν_1 de S₂O se situe à 1132.5 cm⁻¹ pour un dépôt contenant plus de S₂O que de SO₂, et elle se situe à 1125 cm⁻¹ pour un dépôt où SO₂ est prépondérant. La différence sur la bande ν_3 est quant à elle, minime : 679 cm⁻¹ pour le premier type de dépôt, 679.5 pour le second.

Concernant les bandes du SO₂, la différence se situe au niveau du léger « splitting » ou dédoublement qui apparaît sur les bandes ν_1 et ν_3 , dans le cas où SO₂ est prépondérant dans le condensat. Cela indique que dans ce dernier cas, SO₂ a la possibilité de former un réseau un peu plus organisé, plus proche du réseau cristallin que forme la molécule lorsqu'elle est condensée à l'état pur.

Dans l'aile de la bande ν_1 de S₂O, apparaît une très faible bande centrée autour de 1080 cm⁻¹. L'intensité de cette bande relativement à celle de S₂O, est variable suivant les dépôts et ne semble pas dépendre de la progressivité ou rapidité du chauffage jusqu'à 40 K, mais peut-être de la teneur en SO₂ du mélange. La position de cette bande est très proche de celle de l'intense bande de vibration S=O des molécules cycliques de types S_nO (l'oxygène étant exo-cyclique) et tout particulièrement de celle de S₈O qui se situe à 1085 cm⁻¹ (mesures à l'état solide, à température ambiante, Steudel et al. 1974, Minkwitz 1990, Steudel 2003). Pour les dépôts les plus riches en S₂O, on constate aussi la présence d'une très faible bande centrée autour de 1169 cm⁻¹. La position de cette bande indique qu'elle aussi correspond très probablement à une vibration d'élongation de liaison S=O ou S-O.

Etape 2 : 85 K et 110 K (figures IV-14 et IV-15 et tableau IV-17)

Pour tous les dépôts, qu'ils soient riches ou pas en dioxyde de soufre, le chauffage des condensats entre 40 et 110 K, quelle que soit sa rapidité, affine les bandes du SO₂ et fait apparaître des splitting pour ν_1 et ν_3 . Cela signifie que le chauffage permet aux molécules de diffuser et de se réorganiser en réseau de plus en plus proche du réseau cristallin de SO₂ pur.

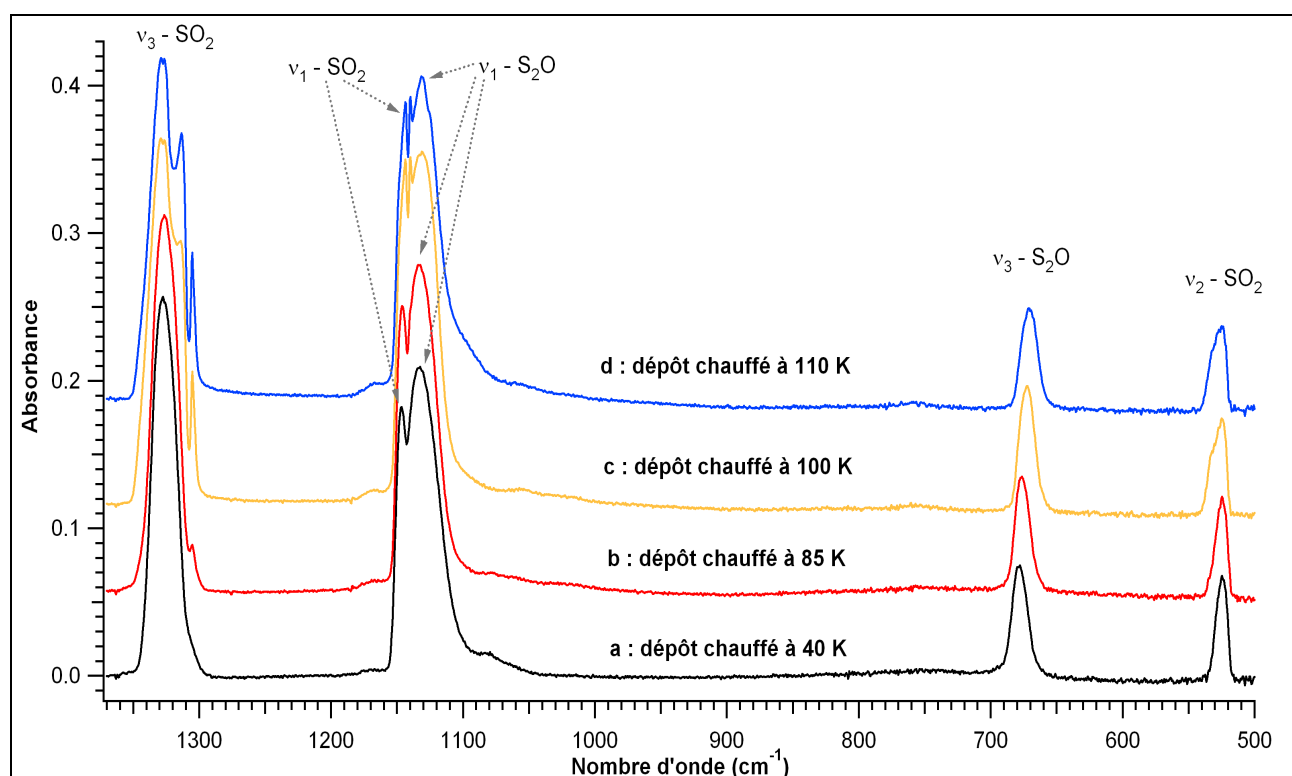
Toutes les bandes se décalent légèrement sous l'effet du changement de température, mais la bande la plus sensible à cet effet est la bande ν_3 de S₂O. En effet, plus la température augmente, plus cette bande se décale vers les nombres d'onde les plus faibles. Ainsi, alors qu'elle se situe à 679 cm⁻¹ à 40 K, à 110 K, elle se retrouve à 670.5 cm⁻¹ (cas du dépôt riche en S₂O).

D'autre part, dans le cas du dépôt riche en SO₂, la bande ν_1 de S₂O subit une nette

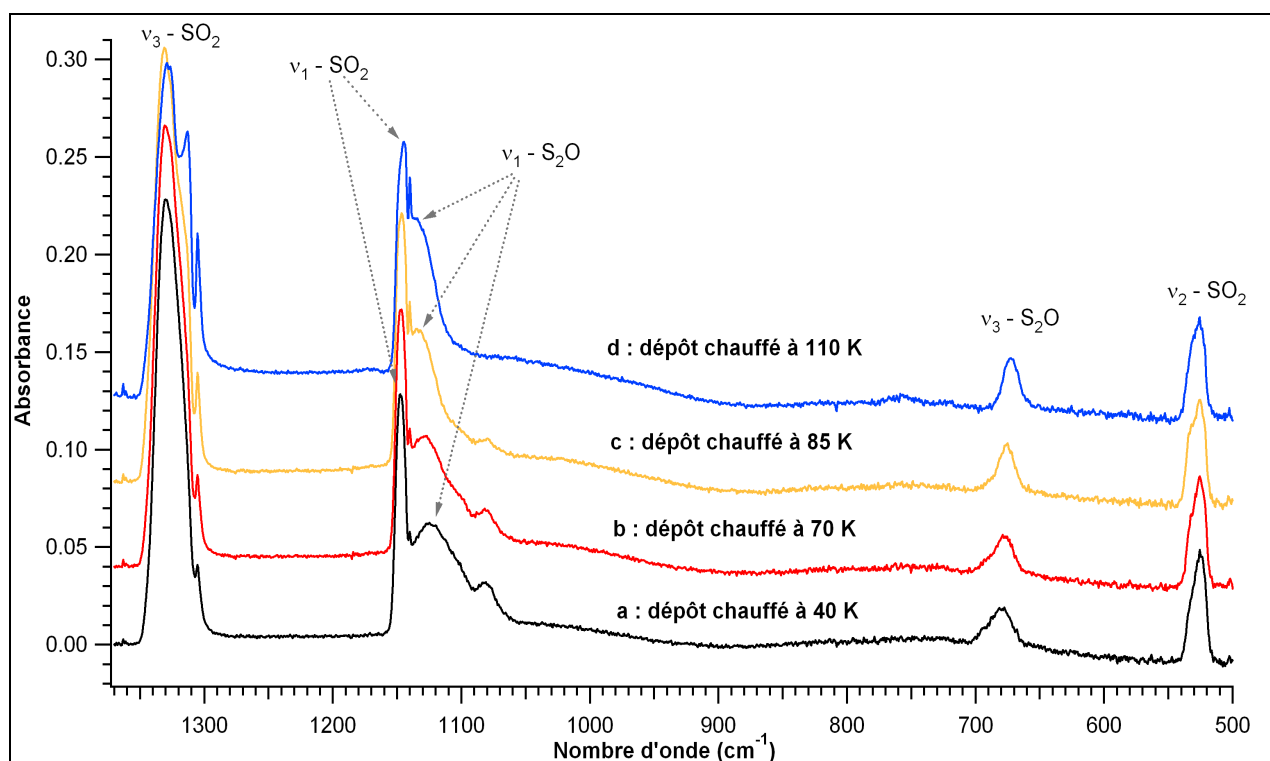
modification. Ce changement commence à 60 K, et se poursuit jusqu'à 110 K. La bande se décale vers les nombres d'onde plus élevés tout en s'affinant et finit par avoir une forme semblable à celle de cette même bande dans les dépôts riches en S_2O . La bande ν_3 est, elle aussi, moins large aux températures les plus élevées.

Dans les dépôts riches en SO_2 , les molécules de S_2O moins nombreuses se retrouvent comme piégées en matrice de SO_2 . Le chauffage jusqu'à 110 K, doit là aussi favoriser une « réorganisation » des molécules. A 110 K les spectres des deux types de dépôts deviennent équivalents.

La bande qui apparaissait à 1080 cm^{-1} disparaît au cours du chauffage, alors que la bande à 1169 cm^{-1} se renforce très légèrement.



Figures IV-14 : Evolution du mélange $S_2O - SO_2$ entre 40 et 110K
Cas d'un dépôt de départ qui contenait plus de S_2O que de SO_2 en matrice d'argon à 20 K
(les spectres **b**, **c** et **d** ont été translatés verticalement pour plus de clarté)



Figures IV-15 : Evolution du mélange S_2O – SO_2 entre 40 et 110K
 Cas où SO_2 était prépondérant dans le dépôt de départ, en matrice d'argon à 20 K
 (les spectres **b**, **c** et **d** ont été translatés verticalement pour plus de clarté)

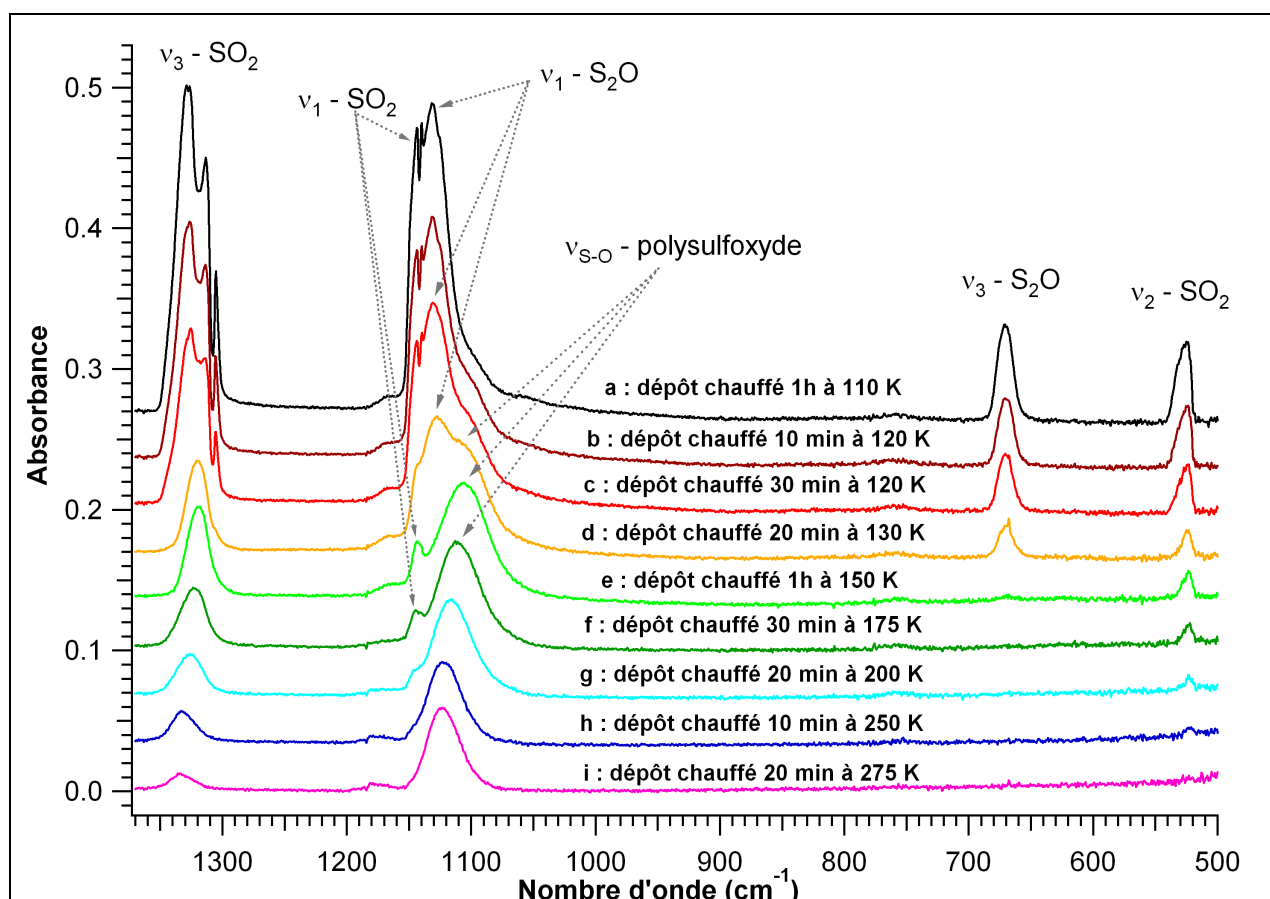
Etape 3 : Elévation de la température au-dessus de 110 K

(figure IV-16 et tableau IV-17)

Au bout d'une heure à 110 K, les bandes de SO_2 et de S_2O diminuent légèrement, alors que commence à apparaître une bande dans l'aile de la vibration ν_1 de S_2O .

Cette évolution se renforce au fur et à mesure du chauffage. A 130 K, apparaît clairement une bande centrée autour de 1106 cm^{-1} , alors que les bandes de S_2O et SO_2 continuent à diminuer de façon significative. A 150 K, il n'y a plus de S_2O et la bande à 1106 cm^{-1} est la bande la plus intense sur le spectre. Cette bande à 1106 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $S=O$ des oxydes de polysoufre ou polysulfoxydes qui résultent de la polymérisation de S_2O . C'est donc entre 110 et 150 K que s'effectue cette transformation. A 130 K, la polymérisation s'accélère et le changement est très net à cette température.

Au-delà de 150 K, la bande du polymère commence à diminuer légèrement et progressivement, tout en se décalant vers les nombres d'onde plus élevés. Le dioxyde de soufre persiste en très faible quantité jusqu'à 275 K, très probablement piégé par l'oxyde de polysoufre.



Figures IV-16 : Evolution du mélange $S_2O - SO_2$ entre 110 et 275K
[Mélange initialement riche en S_2O , condensé en matrice d'argon à 20 K]
(les spectres ont été traduits verticalement pour plus de clarté)

| Attributions | 40 K (plus de 100 min) | | 85 K | | 110 K | | 130 K | 150 K | 200 K | 275 K |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | dépôt riche en S_2O | dépôt riche en SO_2 | dépôt riche en S_2O | dépôt riche en SO_2 | dépôt riche en S_2O | dépôt riche en SO_2 | | | | |
| $SO_2 - n_3$ | 1327 | 1330 1305 | 1326.5 1305 | 1331 1326 ep 1314 ep 1305 | 1329 1326 1313.5 1305 | 1329 1326.5 1313 1305 | 1320 | 1319 | 1326 | 1334 |
| ? | ~1169 | | ~1167 | | ~1167 | | 1167 | 1167 | ~1175 tf | ~1177 tf |
| $SO_2 - n_1$ | 1147 | 1147.5 1140 | 1140 ep 1146 | 1140.5 1146.5 | 1140 1143.5 | 1140 1145 | 1143 ep | 1143.5 | 1144 ep | |
| $S_2O - n_1$ | 1132.5 | 1125 | 1133.5 | 1133 | 1131 1125.5 ep | 1135 | 1127.5 | | | |
| polysulfoxyde ν_{S-O} | | | | | ~1100 ep | | 1106 sh | 1106 | 1116.5 | 1123.5 |
| S_nO ? | ~1080 | 1081 | | ~1080 | | | | | | |
| ? | | | | | | ~755 tf | ~755 tf | ~755 tf | ~755 tf | |
| $S_2O - n_3$ | 679 | 679.5 | 676.5 | 675.5 | 670.5 | 672.5 | 669.5 | | | |
| $SO_2 - n_2$ | 524.5 | 524 | 525 | 525.5 | 525.5 | 525.5 | 524 | 523.5 | 523.5 | |

(tf : très faible, ep : épaulement)

Tableau IV-17 : Récapitulatif des bandes IR de SO_2 , S_2O et polysulfoxyde obtenues après chauffage progressif entre 40 et 275 K, de dépôts initialement réalisés en matrice d'argon à 20K

Au bout de plusieurs heures à température ambiante, toutes les bandes infrarouges disparaissent entièrement. A la fin de chaque manipulation, la fenêtre de dépôt est retirée. Un film très mince subsiste à sa surface. Ce dépôt est permanent à pression et température ambiantes. Il est très probablement composé de soufre qui se forme après la destruction progressive à température élevée, des groupements oxydes des polysulfoxydes ou oxydes de polysoufre. Dans l'infrarouge, le soufre solide a des coefficients d'extinction très faibles, on ne peut observer certaines de ses bandes d'absorption que pour des cristaux d'un millimètre d'épaisseur au moins, c'est la raison pour laquelle les films qu'on obtient en fin de manipulation n'ont aucune signature infrarouge.

2- Dépôts directs sans matrice :

Tous les dépôts réalisés soit à 85, soit à 90 K, sont rouge foncé (figures IV-32 et IV-41) et apparaissent de texture parfaitement homogène et lisse sur toute la surface de dépôt. Les spectres IR obtenus pour les dépôts les plus fins présentent les mêmes caractéristiques que ceux des dépôts en matrice d'argon chauffés à 85 K, à quelques décalages près pour les positions des bandes.

Sur les parois du réacteur se déposent de très importantes quantités de soufre (figure IV-18) qui confirment la conclusion selon laquelle nos dépôts contiennent très peu de soufre. Le soufre que l'on recueille dans la partie supérieure du réacteur, avant le verre fritté, est jaune et cristallisé et il se dissout dans CS₂, c'est du soufre S₈ orthorhombique. Aux deux extrémités du réacteur, dans les parties tubulaires, le soufre se dépose sous forme de films jaune pâle, collants. Ce soufre ne se dissout pas dans CS₂, c'est donc du polymère de soufre. Le polymère se forme en général à partir des plus petits allotropes du soufre - S₃, principalement - présents dans le gaz et subitement refroidis [Meyer 1968]. Les plus grosses molécules gazeuses telles que S₈ sont peut-être empêchées de passer à travers le verre fritté, et à des températures approchant l'ambiante, elles se condensent en formant la forme la plus stable du soufre, c'est à dire le soufre orthorhombique S₈.

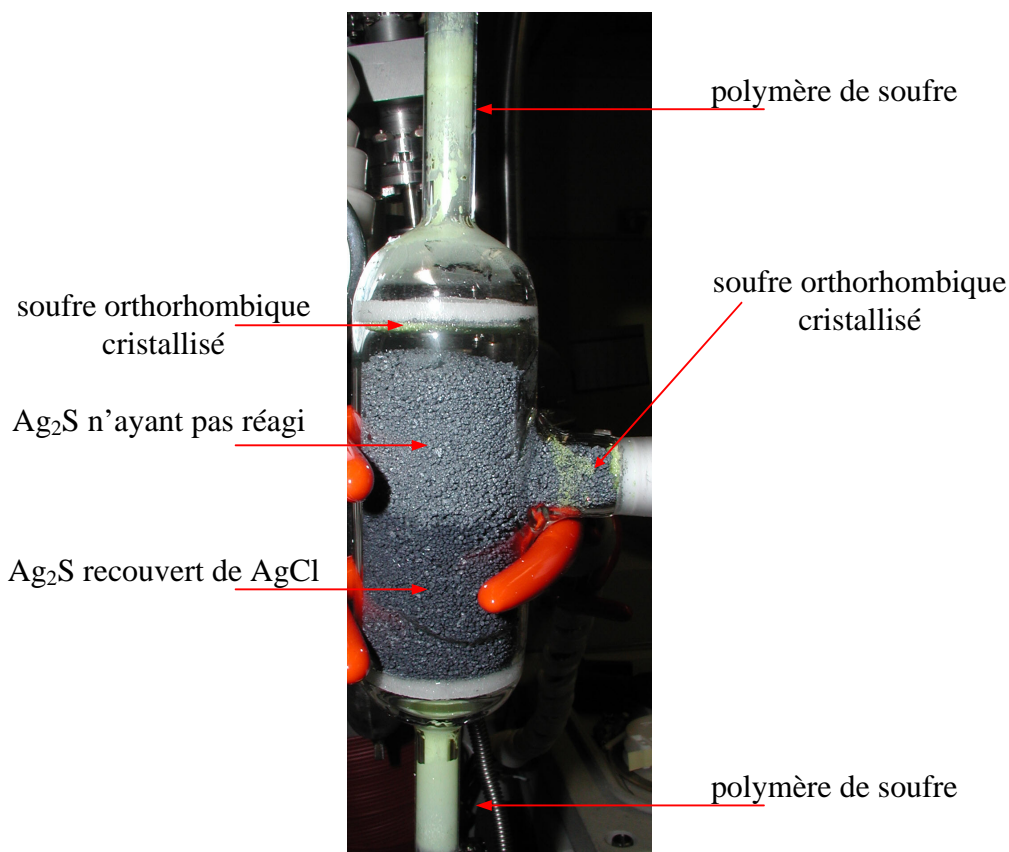


Figure IV-18 : photo montrant le réacteur en fin d'expérience

Aucune donnée n'est disponible sur les indices optiques de S_2O ou sur sa densité en phase solide. Pour calculer les épaisseurs des condensats déposées et pour avoir une estimation des proportions de SO_2 et de S_2O qui les composent, nous avons utilisé les interférences laser, les interférences spectrales et des mesures spectrales de dépôts de SO_2 pur.

Calcul de l'indice de réfraction n des dépôts :

Comme précisé dans le descriptif expérimental, notre dispositif est muni d'un laser He-Ne et d'une photodiode, qui, au cours du dépôt, permettent d'enregistrer les franges d'interférences générées par la croissance du film sur le substrat, c'est à dire par la variation de l'épaisseur du film au cours du temps. L'épaisseur Δe correspondant à une frange d'interférence « temporelle » est reliée à l'indice de réfraction du film, n , par l'équation qui

suit :

$$\Delta e = \frac{\lambda}{2n\sqrt{1 - \frac{\sin^2(\theta)}{n^2}}} \quad (1)$$

où, λ est la longueur d'onde du laser ($\lambda = 0.633 \mu\text{m}$) et ϕ , l'angle d'incidence entre l'axe du faisceau laser et la normale à l'échantillon ($\phi = 47^\circ$). Ainsi, l'épaisseur totale, e , du film déposé, vaut Δe multiplié par le nombre total, f , de franges d'interférences enregistrées au cours du dépôt :

$$e = f \cdot \Delta e \quad (2)$$

D'autre part, les spectres en transmission que l'on enregistre comportent parfois, des interférences spectrales. En effet, lorsque les films déposés sont de très bonne qualité optique, les faisceaux lumineux de la source du spectromètre sont plusieurs fois réfléchis à l'intérieur du film. Ils sont cohérents entre eux et produisent donc des interférences modifiant la transmission de l'échantillon. En dehors des bandes d'absorption, la présence de ces interférences produit des variations de la transmission le long de l'axe des fréquences proportionnelles à $\cos(4\pi n e \nu)$. Ces interférences spectrales sont clairement visibles sur la ligne de base des spectres.

En considérant n comme un indice moyen constant sur la partie du spectre examinée, la mesure de la période, $\delta\nu$, des franges d'interférences spectrales donne également accès à l'épaisseur, e , du film :

$$e = \frac{1}{2n\delta\nu} \quad (3)$$

Nous avons mesuré $\delta\nu$ sur certains spectres de dépôts ainsi que le nombre, f , de franges « temporelles » enregistrées au total pour ces mêmes dépôts. En combinant les équations 1, 2 et 3, nous obtenons un indice n de l'ordre de 1.65. Cet indice varie légèrement en fonction du dépôt et donc de sa composition en SO_2 et S_2O .

Estimations des proportions $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}$ dans les dépôts :

Pour estimer ces proportions nous avons comparé l'intensité des bandes d'absorption de SO_2 de nos dépôts à celles obtenues pour différents dépôts de SO_2 pur (figure IV-18bis)

Nous connaissons le nombre de moles total de SOCl_2 consommé pour chaque dépôt de $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}$, ainsi que le nombre de moles de SO_2 consommé pour chaque dépôt de SO_2 pur. Pour des spectres de $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}$ présentant des bandes d'absorption de SO_2 d'intensités (en surface intégrée) équivalentes à celles de spectres de SO_2 pur, il est donc possible d'estimer la quantité, N_{SO_2} , de SO_2 présente dans le gaz qui se forme à la sortie du réacteur et ayant servi à former les dépôts analysés.

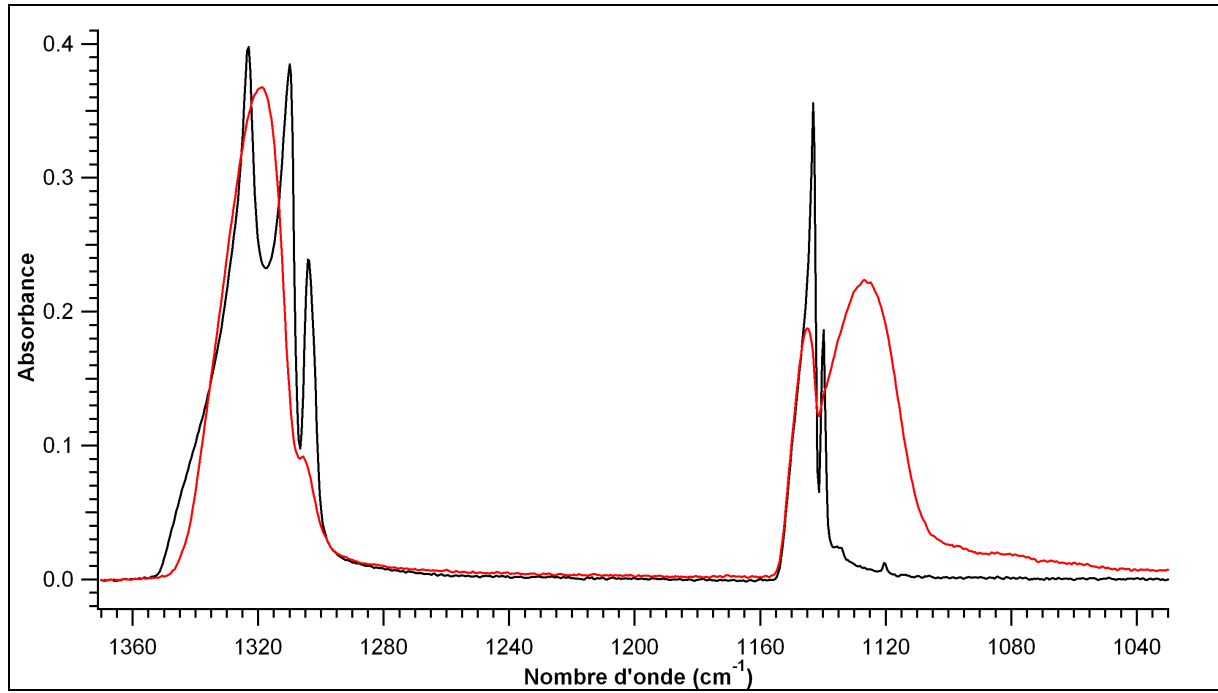


Figure IV-18bis : Comparaison des spectres de SO₂ déposé pur et SO₂ déposé avec S₂O
- en noir, spectre de SO₂ pur à 85 K
- en rouge, spectre de SO₂ et S₂O co-déposés à 85 K

Sur les spectres des dépôts purs, HCl et H₂S sont clairement négligeables par rapport à SO₂ (et S₂O), nous pouvons donc considérer que tout le SO₂ provient de la dismutation de S₂O (réaction [2]). Ainsi, N_{initial} moles de SOCl₂ produisent par la réaction [9] N_{initial} moles de S₂O « initial ». Ce gaz « initial » donne ensuite N_{dismutation} moles de S₂O qui se transforme en SO₂ et N_{final} moles de S₂O qui reste intact et se dépose sous cette forme. D'après la réaction [2], 2N_{dismutation} moles de S₂O donnent N_{dismutation} moles de SO₂ et du soufre qui dans sa très grande majorité se dépose sous forme solide dans le réacteur et à sa sortie.

Nous arrivons donc à l'équation : $N_{\text{initial}} = N_{\text{final}} + N_{\text{dismutation}} = N_{\text{final}} + 2N_{\text{SO}_2}$ (4)

Par conséquent, le nombre de moles de S₂O composant le gaz total sorti du réacteur est égal au nombre de moles de SOCl₂ consommé dont on soustrait deux fois le nombre de moles de SO₂ estimé dans ce même gaz : $N(\text{S}_2\text{O}) = N(\text{SOCl}_2) - 2N(\text{SO}_2)$ (5)

Puisque l'on néglige le soufre gazeux, le nombre total de moles composant la phase gazeuse juste avant dépôt vaut : $N(\text{gaz}) = N(\text{S}_2\text{O}) + N(\text{SO}_2) = N(\text{SOCl}_2) - N(\text{SO}_2)$ (6)

Ainsi, les proportions molaires de SO₂ et de S₂O dans le gaz valent respectivement :

$$\%(SO_2) = \frac{N(SO_2)}{N(SOCl_2) - N(SO_2)} \quad \text{et} \quad \%(S_2O) = \frac{N(SOCl_2) - 2N(SO_2)}{N(SOCl_2) - N(SO_2)} \quad (7)$$

Nous avons réalisé ces calculs et estimations pour plusieurs dépôts. Les dépôts les plus riches en S₂O contiennent 15 à 20 % de SO₂, les plus riches en SO₂ en contiennent près de 70 %. En général, et c'est aussi visible sur les spectres, les dépôts sont plus chargés en SO₂ en début d'expérience.

Reprécisons aussi que tous les dépôts obtenus sont rouge foncé quelle que soit leur teneur en S₂O. Par conséquent, le critère de couleur avancé par Schenk et al. [1966 et 1968] et repris par Steudel [2003] ne convient pas lorsque le dépôt contient S₂O et SO₂ de façon quasi-exclusive comme c'est le cas dans nos expériences. En effet, dans le cas de notre dispositif, la quasi-totalité du soufre qui résulte de la dismutation gazeuse de S₂O (réaction [2]) se dépose dans le réacteur bien avant d'arriver dans l'enceinte cryogénique. Ce soufre qui est constitué de polymère de soufre et de soufre orthorhombique S₈ essentiellement, est jaune. C'est lui qui est responsable des teintes jaunes à oranges de certains dépôts réalisés par Schenk et al. [1966]. Avec notre dispositif expérimental, ce soufre « jaune » est exclu de tous les dépôts. A l'entrée de l'enceinte cryogénique, ne subsiste dans la phase gazeuse qu'une quantité infime de soufre sous forme de molécules S₃ et S₄. Celles-ci se retrouvent piégées dans la matrice d'oxydes S₂O et SO₂ et sont très probablement à l'origine de la couleur rouge sombre de tous nos dépôts.

Estimation de l'indice n de S₂O et estimation de l'épaisseur des dépôts :

Comme approximation du premier ordre, il est possible de considérer que l'indice n du dépôt est égal à la somme pondérée de l'indice de réfraction de SO₂ et de celui de S₂O :

$$n_{\text{dépôt}} = \%(\text{SO}_2) \cdot n(\text{SO}_2) + \%(\text{S}_2\text{O}) \cdot n(\text{S}_2\text{O}) \quad (8)$$

En prenant la valeur 1.5 pour l'indice de réfraction de SO₂ [Schmitt et al. 1994] et en appliquant cette formule aux dépôts pour lesquels l'indice de réfraction a été calculé et les proportions SO₂/S₂O estimées, nous obtenons un indice de réfraction variant approximativement entre 1.7 et 1.75 pour S₂O pur. Ainsi, pour un dépôt contenant 40% de SO₂ et 60 % de S₂O, l'indice du dépôt se situe entre 1.62 et 1.65. Pour un tel dépôt, une frange d'interférence correspond à une épaisseur Δe variant entre 0.219 et 0.214 μm. L'imprécision est donc de moins de 3 % sur le calcul de son épaisseur. Cette imprécision est suffisamment faible pour l'estimation de l'épaisseur de nos dépôts.

Position des bandes fondamentales et des bandes d'ordres supérieurs de S₂O :

Nous avons d'abord réalisé des dépôts fins dont l'épaisseur variait entre 1 et 4 microns afin d'obtenir la position des bandes de vibrations fondamentales de S₂O et SO₂ co-dépôts à 85 K. Ces positions ainsi que la forme des bandes est conforme à ce qui a été observé pour les dépôts en matrice d'argon chauffés à 85 K (figure IV-19). De plus, l'épaisseur des dépôts directs, bien plus importante que celle des dépôts en matrice d'Ar chauffés au delà de 40 K, permet d'observer la bande ν_2 de S₂O. Celle-ci se trouve en limite de spectre et est donc très bruitée, mais on voit qu'elle se situe aux alentours de 385 cm⁻¹.

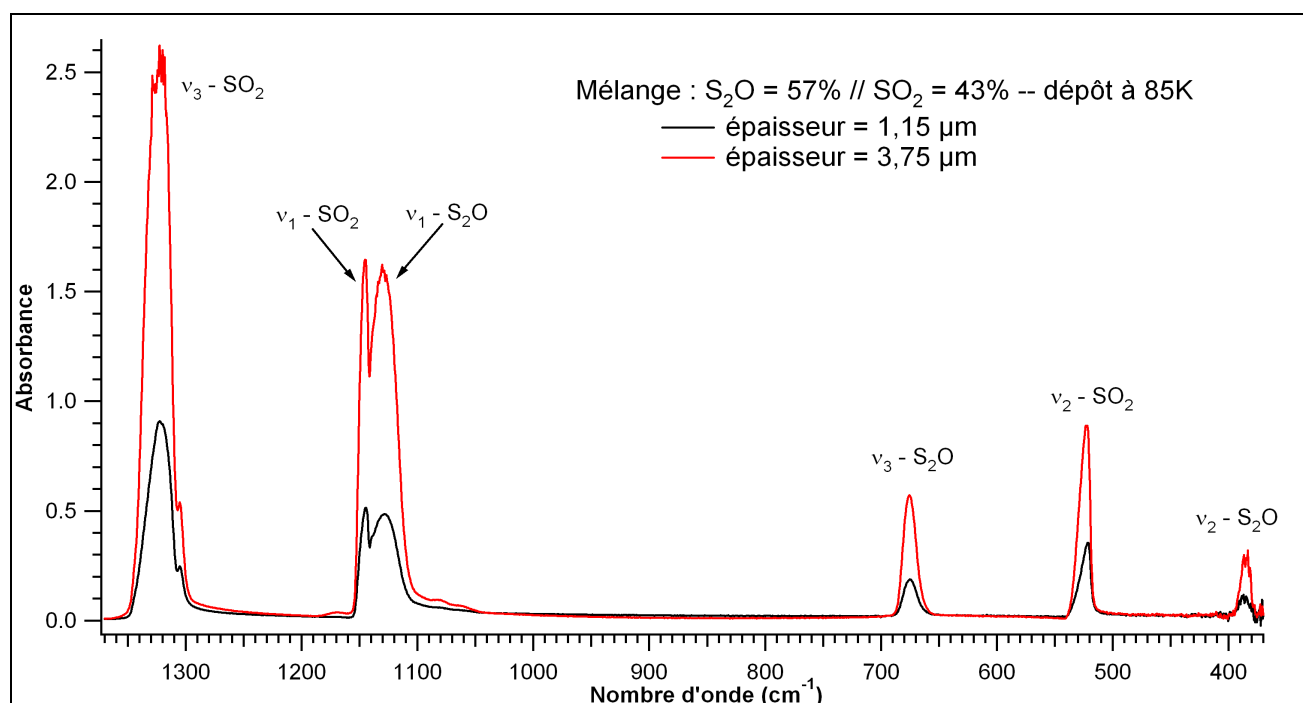


Figure IV-19 : Dépôts fins – position des bandes fondamentales de S₂O et SO₂

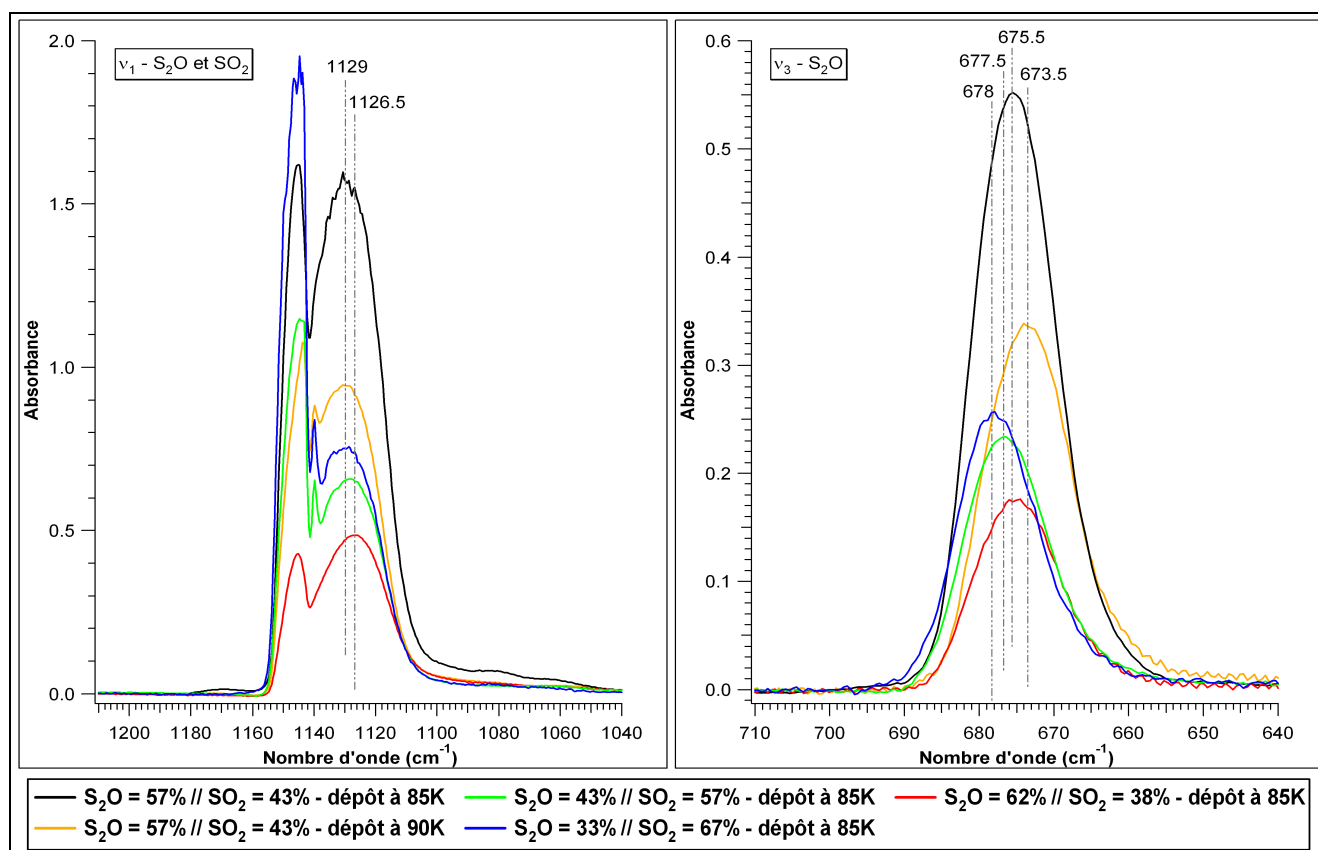
La position des bandes ν_1 et surtout ν_3 de S₂O varie de quelques cm⁻¹ en fonction des proportions en SO₂ et S₂O du mélange et de la température du dépôt (figures IV-20).

Ainsi, lorsqu'un échantillon contenant ~60 % de S₂O et 40 % de SO₂ est déposé à 85 K, ν_3 se situe à 675.5 cm⁻¹. Plus la quantité de SO₂ augmente, plus ν_3 se déplace vers des nombres d'onde légèrement plus élevés et se situe à 678 cm⁻¹ pour un mélange à 33 % de S₂O et 67 % de SO₂. L'augmentation de la température a l'effet inverse, elle déplace la bande vers des nombres d'onde plus faibles (673.5 cm⁻¹ pour un mélange à 60 % de S₂O et 40 % de SO₂

déposé à 90 K). Cette dernière constatation rejoint ce qui avait été observé lors du chauffage des dépôts initialement en matrice d'argon et chauffés entre 85 et 110 K.

La bande ν_1 est aussi sensible à la quantité de SO_2 dans le mélange. Dans un dépôt contenant plus de 60 % de S_2O , la bande se situe à 1126 cm^{-1} , puis elle se décale vers les nombres d'onde plus élevés et se retrouve autour de 1129 cm^{-1} pour les dépôts les plus chargés en SO_2 .

Par contre, ν_1 semble moins sensible à la température de dépôt.



Figures IV-20 : Position des bandes fondamentales ν_1 et ν_3 de S_2O en fonction des proportions $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ dans le mélange condensé et de la température de dépôt

La position et la forme des bandes de SO_2 sont elles aussi conformes à ce qui a été relevé pour les dépôts en matrice d'Ar. On observe notamment que les bandes ν_1 et ν_3 ne présentent des « splittings » (dédoubléments) bien nets que dans les dépôts les plus riches en SO_2 , c'est à dire, pour ceux qui contiennent ~60 % de SO_2 et plus. Dans ces dépôts, la molécule arrive à s'organiser en réseau et à former une structure solide d'autant plus proche de celle d'un dépôt de dioxyde de soufre pur, que le dépôt est riche en SO_2 .

L'un des objectifs principaux de notre étude est d'obtenir les modes de combinaisons et harmoniques de S_2O afin de pouvoir comparer les bandes observées aux spectres NIMS, ISO et UKIRT de Io dont la gamme spectrale s'étend entre 1 et 5 μm ($2000-10000\text{ cm}^{-1}$). Afin de pouvoir observer ces modes dont les intensités respectives sont plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celles des modes fondamentaux, nous avons déposé des échantillons dont l'épaisseur atteignait 200 à 300 μm pour les plus importants. Pour ces dépôts épais, les bandes fondamentales sont saturées ainsi que parfois, certains modes comme (v_1+v_3) de SO_2 , $2v_1$ ou (v_2+v_3) de S_2O , pour les plus épais (figure IV-21).

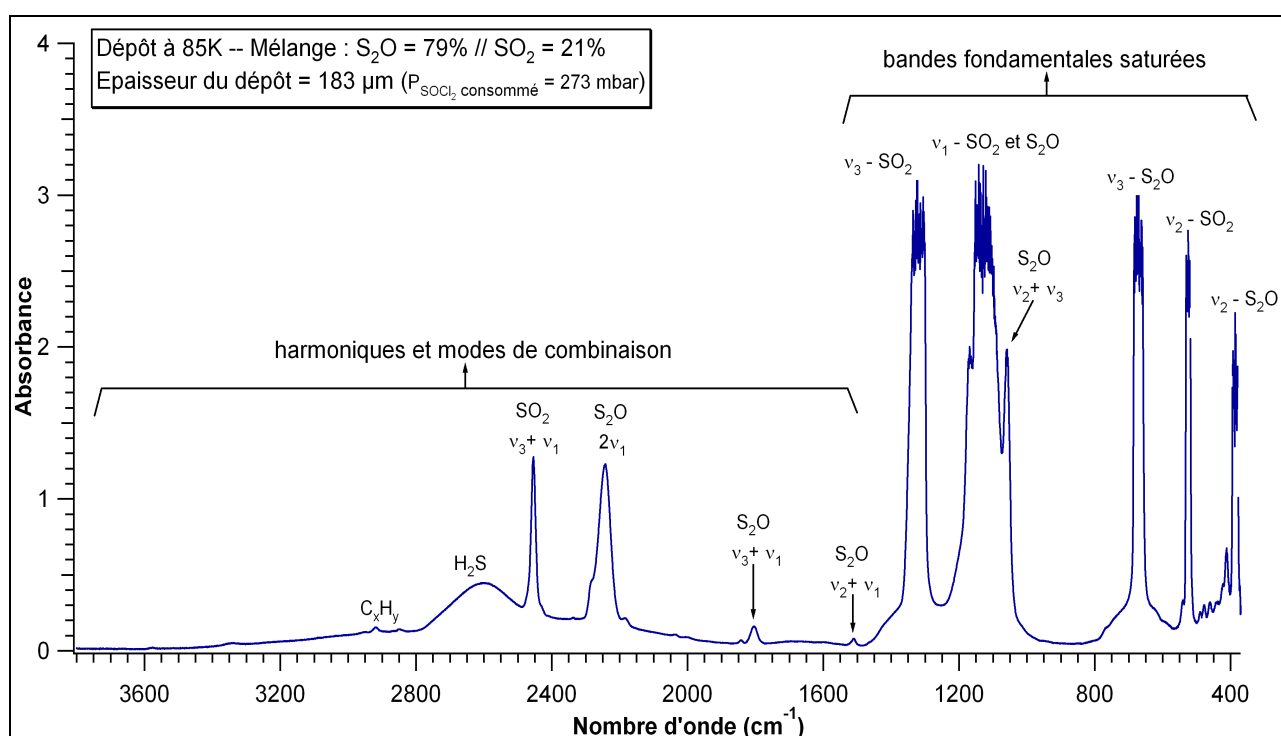


Figure IV-21 : Spectre complet d'un dépôt épais de 183 μm , réalisé à 85 K et contenant 79% de S_2O et 21% de SO_2

La figure IV-22 et le tableau IV-23 récapitulent l'ensemble des bandes relevées. Ces modes de vibration sont légèrement sensibles aux proportions de SO_2 et S_2O dans le mélange. Cela se vérifie sur l'harmonique $2v_1$ et le mode (v_2+v_3) de S_2O qui sont les modes d'ordre 1 les plus intenses de la molécule (figures IV-24). Lorsque la proportion de SO_2 augmente dans le dépôt, la bande $2v_1$ se décale faiblement vers les longueurs d'onde plus faibles et le mode (v_2+v_3) se décale vers les longueurs d'onde plus élevées.

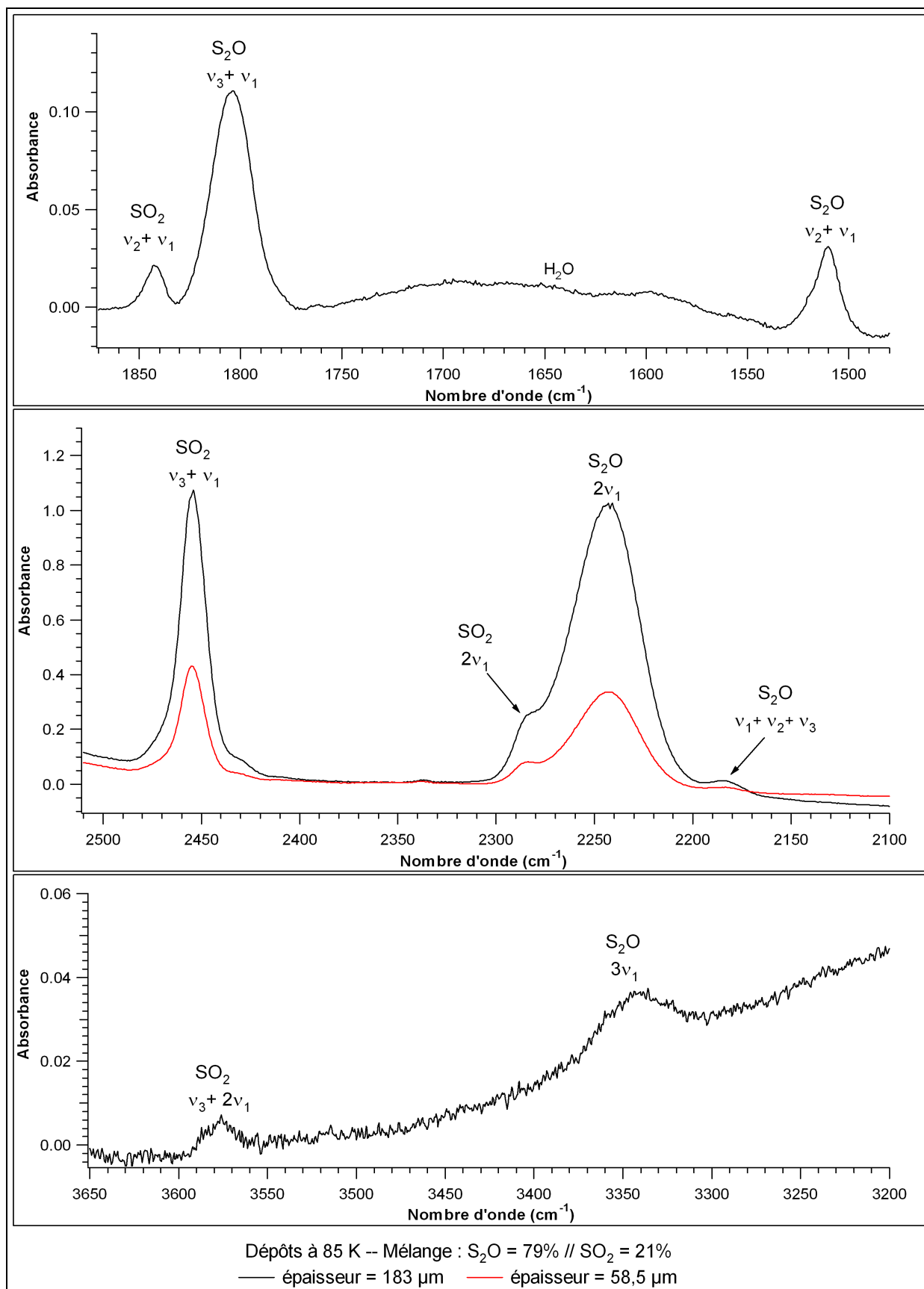


Figure IV-22 : Bandes de combinaison et harmoniques de S₂O et SO₂ obtenues pour un dépôt épais réalisé à 85 K et contenant 79% de S₂O et 21% de SO₂

| Attributions | 85 K - dépôt direct (80% S ₂ O // 20% SO ₂) | 85 K - dépôt direct (30% S ₂ O // 70% SO ₂) |
|--|--|--|
| S₂O | | |
| 3n ₁ | ~3343 | ~3340 |
| 2n ₁ | 2243.5 | 2241.5 |
| n ₁ +n ₂ +n ₃ | 2184 | 2186 |
| n ₁ +n ₃ | 1804 | 1805 |
| n ₁ +n ₂ | 1510 | 1511 |
| n ₁ | 1126.5 | 1129 |
| n ₂ +n ₃ | 1059 | 1062.5 ep |
| n ₃ | 675.5 | 678 |
| n ₂ | ~385 | ~385 |
| SO₂ | | |
| n ₃ +2n ₁ | 3575 | 3584 |
| n ₃ +n ₁ | 2454 | 2456 |
| ³⁴ SO ₂ n ₃ +n ₁ | 2430 ep | 2434 |
| 2n ₁ | 2284 ep | 2287 |
| n ₂ +n ₃ | 1842 | 1842 |
| n ₃ | 1320 | 1323 |
| ³⁴ SO ₂ n ₃ | 1305 ep | 1305.5 |
| n ₁ | 1145 | 1144 - 1140 |
| n ₂ | 521 | 521 |

(ep : épaulement)

Tableau IV-23 : Tableau récapitulatif des bandes de vibration de S₂O et SO₂ en dépôt direct à 85K

Le décalage de l'harmonique 2v₁ en fonction de la teneur en SO₂ est contraire à celui de la vibration fondamentale v₁. Pour en comprendre la raison, nous allons appliquer le formalisme décrit par Shelton et al. [1953] à la molécule de monoxyde de disoufre à l'état solide. Ce formalisme a été choisi malgré sa simplicité car il a été appliqué à SO₂ pour prédire ses modes harmoniques et ses modes de combinaison en phase solide (entre 110 et 130 K) [Schmitt et al. 1994] et a donné d'excellents résultats conformes aux spectres expérimentaux. Avec le formalisme de Shelton et al. [1953] qui est un peu différent du formalisme habituel utilisé dans le cas du modèle de l'oscillateur anharmonique, les modes v_i s'expriment comme suit en fonction des fréquences anharmoniques, ω_i, des facteurs d'anharmonicité, X_{ii} et des coefficients d'interaction, X_{ij} :

$$\mathbf{n} (a_1, a_2, a_3) = a_1 \mathbf{w}_1 + a_2 \mathbf{w}_2 + a_3 \mathbf{w}_3 + a_1^2 X_{11} + a_2^2 X_{22} + a_3^2 X_{33} + a_1 a_2 X_{12} + a_1 a_3 X_{13} + a_2 a_3 X_{23} \quad (9)$$

$$\text{Ainsi, } \mathbf{n}_1 = \mathbf{n} (1,0,0) = \mathbf{w}_1 + X_{11} \quad \text{et} \quad \mathbf{2n}_1 = \mathbf{n} (2,0,0) = 2\mathbf{w}_1 + 4X_{11} \quad (10)$$

Lorsque l'on résout ces deux dernières équations dans le cas du mélange contenant 80 % de S₂O et 20 % de SO₂ ("v₁_{expérimental}" = 1126.5 ± 0.5 cm⁻¹ et "2v₁_{expérimental}" = 2243.5 ± 0.5 cm⁻¹), on obtient une valeur de -4.75 ± 0.75 cm⁻¹ pour le facteur d'anharmonicité X₁₁ et

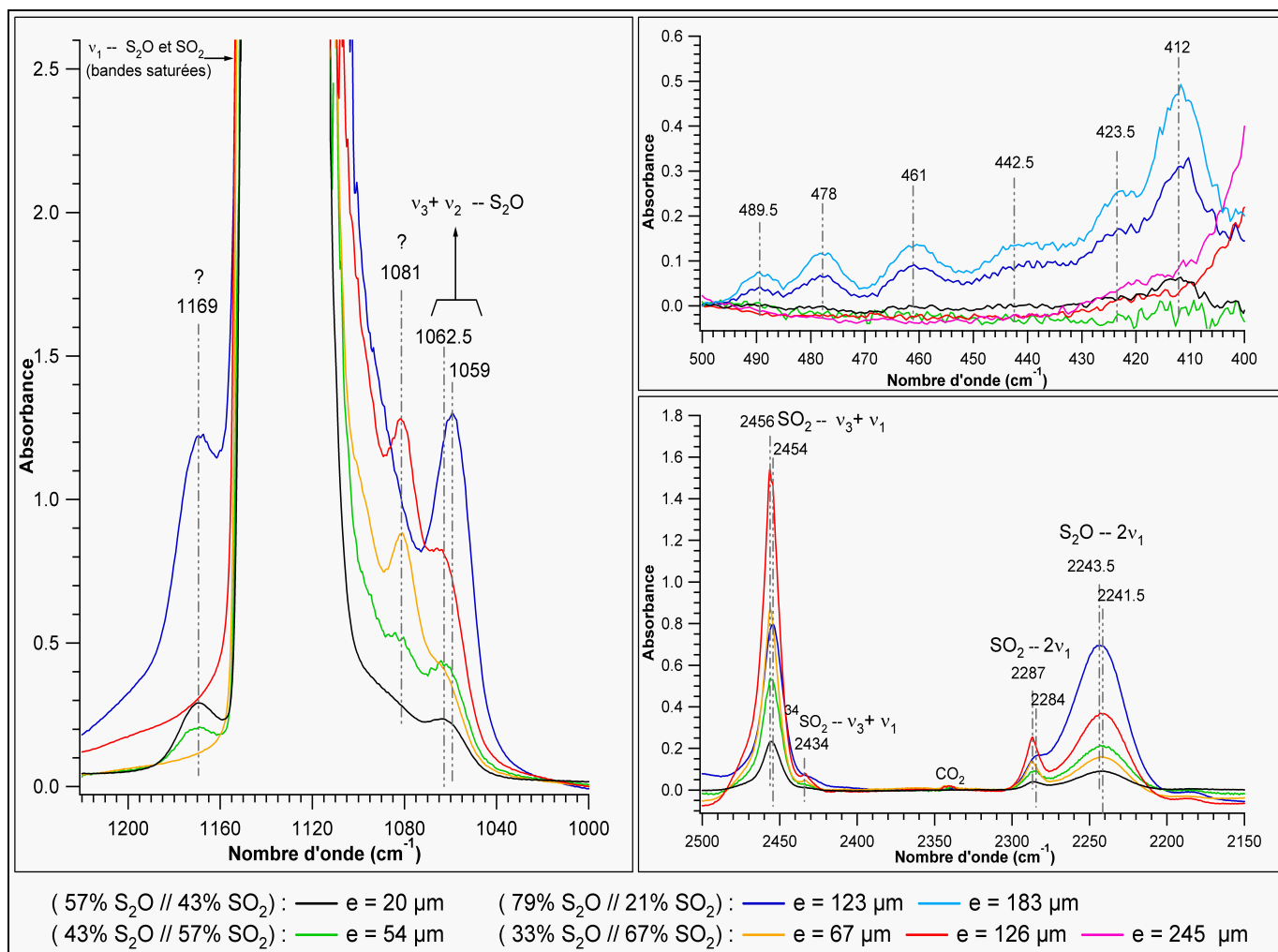
$1131.25 \pm 1.25 \text{ cm}^{-1}$ comme fréquence propre, ω_1 . Pour le mélange à 30 % de S_2O et 70 % de SO_2 (" $v_{\text{expérimental}}$ "= $1129 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ et " $2v_{\text{expérimental}}$ "= $2241.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$), on obtient respectivement pour X_{11} et ω_1 , $-8.25 \pm 0.75 \text{ cm}^{-1}$ et $1137.25 \pm 1.25 \text{ cm}^{-1}$.

Cela confirme la légère différence de comportement de S_2O à l'état solide suivant la teneur du mélange en SO_2 . Lorsque cette dernière augmente, la fréquence propre ω_1 , tend vers les fréquences plus élevées alors que le facteur d'anharmonicité X_{11} , lui, diminue. L'influence du facteur d'anharmonicité a un poids de plus en plus important au fur et à mesure que l'ordre de l'harmonique augmente, c'est pourquoi l'évolution de v_1 et de " $2v_1$ " en fonction de la quantité de SO_2 dans le mélange sont contraires.

En utilisant les valeurs obtenues plus haut pour ω_1 et X_{11} dans le cas du mélange qui contient 80 % de S_2O , le calcul de l'harmonique d'ordre 2, " $3v_1$ ", le situe à $3351 \pm 10.5 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cas du mélange très riche en SO_2 et ne contenant que 30 % de S_2O , la valeur calculée de " $3v_1$ ", situe l'harmonique à $3337.5 \pm 10.5 \text{ cm}^{-1}$. Etant donné que la bande de vibration " $3v_1$ " observée sur les spectres expérimentaux est extrêmement faible et large et qu'elle se situe dans l'aile de la très large bande de l'eau présente en impureté dans le mélange, la détermination de la position de la bande " $3v_1$ " n'est fiable qu'à $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Cette dernière se situe ainsi, vers $3343 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour le mélange à 80 % de S_2O et vers $3340 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour le mélange à 30 % de S_2O . Le calcul théorique donne donc, des valeurs qui restent assez proches des valeurs expérimentales et pourra donc être utilisé pour prédire la position approximative des bandes harmoniques d'ordres supérieurs.

Sur les spectres de certains des dépôts épais, aux côtés des bandes de S_2O et SO_2 , on note l'apparition de quelques bandes qui ne sont dues à aucun des deux oxydes.

Ainsi, au niveau des bandes v_1 de SO_2 et S_2O , on note deux bandes déjà observées dans les dépôts en matrice d'argon, à 1169 et 1080 cm^{-1} . S'y ajoute un épaulement vers 1090 cm^{-1} qui donne l'impression d'un élargissement de la bande v_1 de S_2O vers les longueurs d'onde les plus faibles. De plus, pour certains dépôts apparaît une bande faible vers 412 cm^{-1} . Pour l'un des dépôts les plus épais et les plus riches en S_2O , cette bande est d'intensité plus forte et s'accompagne de plusieurs autres intercalées entre cette dernière et la bande v_2 de SO_2 (figures IV-24).



Figures IV-24 : Bandes variables suivant les dépôts (tous réalisés à 85 K) et les proportions des mélanges

La bande à 1080 cm^{-1} semble plutôt liée à la teneur en SO_2 du dépôt. Plus cette teneur est élevée, plus la bande a des chances d'être observée sur le spectre du dépôt et plus son intensité est forte relativement à la bande v_1 de S_2O (figures IV-24).

Toutes les autres bandes sont liées à un début de polymérisation de S_2O . La plupart des bandes situées entre 400 et 500 cm^{-1} correspondent probablement à des vibrations d'élongation ou de déformation de liaisons S-S-S comme c'est le cas pour plusieurs polymères de soufre et pour les cycles S_n ($n = 6$) [Eckert et al. 2003] ou pour les polysulfures d'alcalins tels que les polysulfures de potassium K_2S_n ($n = 3$ à 6) [Janz et al. 1976, El Jaroudi et al. 2000]. Celles situées respectivement vers 1090 et 1169 cm^{-1} doivent plutôt correspondre à des fonctions d'oxydes de soufre.

Ce début de polymérisation est un phénomène variable suivant les manipulations. Ainsi, aucune des bandes qui lui sont liées n'apparaissent durant tout le dépôt du condensat le

plus riche en SO_2 (67 %). Ce même condensat a été laissé 13 heures à 85 K dans l'enceinte ultravide sous pompage continu, sans qu'aucune modification n'apparaisse sur son spectre. La présence de SO_2 en très grande quantité rend sans doute plus difficile pour les molécules de S_2O de se regrouper et de réagir les unes avec les autres, car elles se retrouvent en quelque sorte diluées dans une matrice de SO_2 .

Par contre, pour le condensat le plus riche en S_2O (79 %), les bandes indiquant un début de polymérisation commencent à apparaître et à légèrement s'intensifier tout au long du dépôt. Lorsque l'échantillon final (183 μm d'épaisseur) est laissé 14 heures à 85 K, on note sur les spectres une quasi-imperceptible augmentation des bandes dues au(x) produit(s) de polymérisation et aucun changement sur les bandes de S_2O et SO_2 . L'échantillon qui est donc principalement composé de S_2O non polymérisé est ainsi relativement stable à 85 K. Sa couleur rouge sombre persiste, aucun changement de texture ou de couleur ne sont visibles à l'œil nu et la pression enregistrée dans l'enceinte est constante pendant tout le temps de repos à 85 K et est de l'ordre de 10^{-7} mbar.

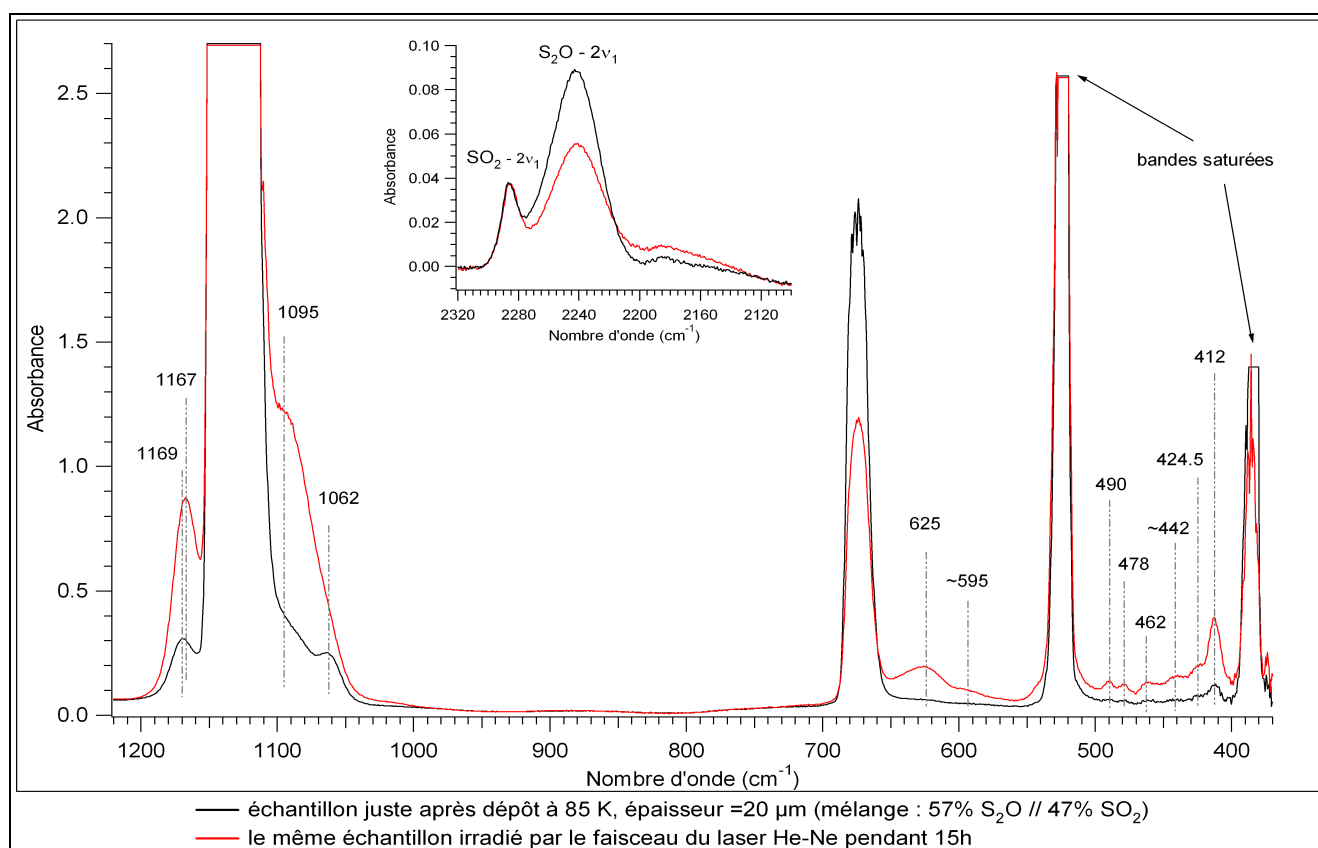
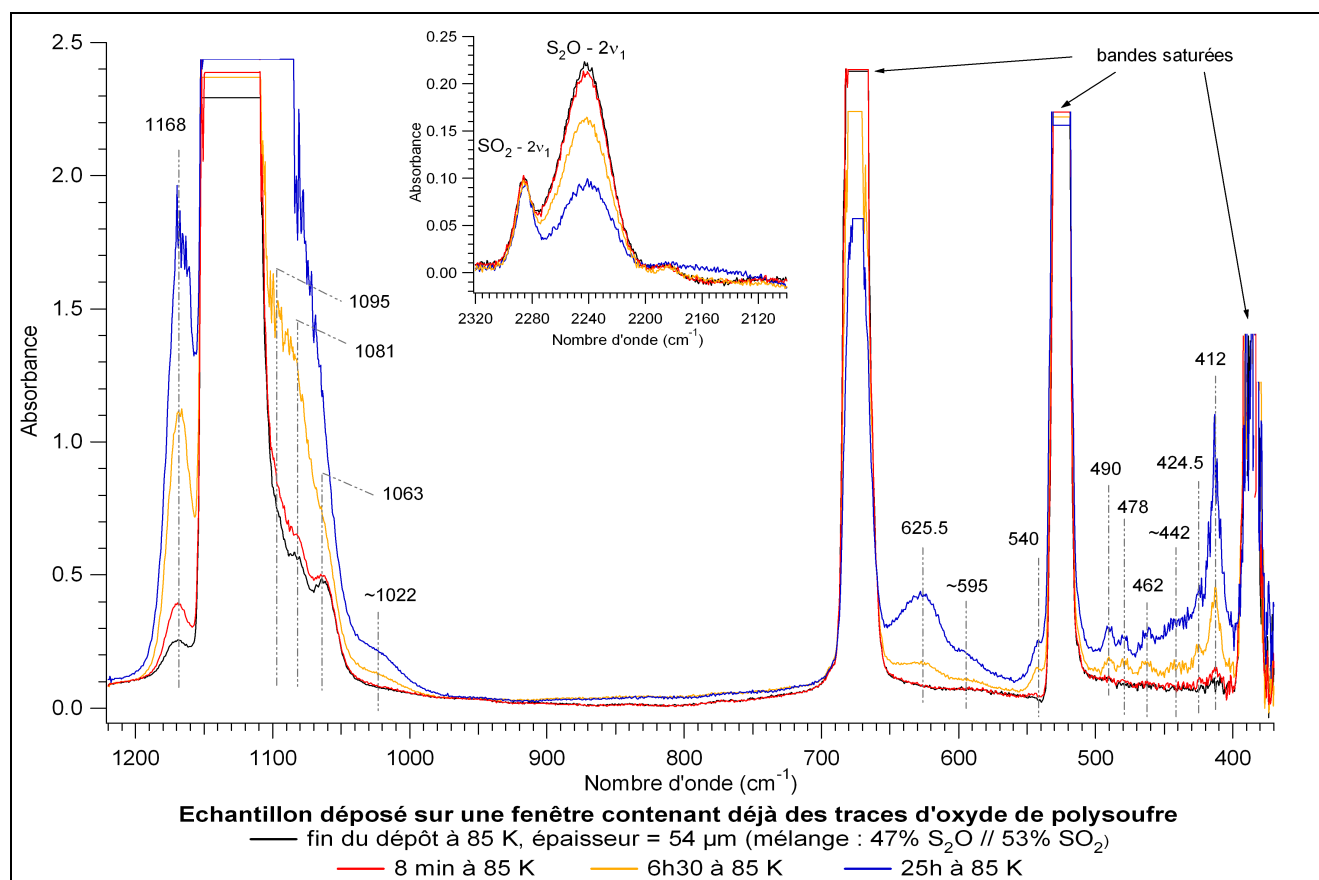


Figure IV-25 : Polymérisation à 85 K pour un échantillon irradié par le faisceau du laser He-Ne pendant 15h

Pour tous les condensats laissés après dépôt jusqu'à vingt heures à 85 K dans l'enceinte ultravide sous pompage continu, il n'y a polymérisation et nette augmentation des bandes qui lui sont liées sur les spectres IR, que dans deux cas particuliers.

D'abord, le cas où le faisceau du laser He-Ne (servant à mesurer les interférences « temporelles » durant le dépôt) est laissé allumé et pointé sur l'échantillon pendant tout le temps de repos. En effet, dans ce cas là, le faisceau laser suffit à chauffer légèrement la zone illuminée (partie centrale de la fenêtre KBr) et constitue ainsi un apport d'énergie qui amorce et favorise la polymérisation radicalaire (figure IV-25).

Ensuite, le cas où le condensat est déposé sur une fenêtre où se trouvent déjà des traces d'oxydes de polysoufre (figure IV-26). D'une part, la présence de chaînes radicalaires peut facilement amorcer la polymérisation des molécules de S_2O nouvellement déposées. D'autre part, contrairement à la surface de la fenêtre KBr, le polymère présente au niveau des fonctions oxydes des sites fortement polarisés qui peuvent activer ou favoriser les réactions chimiques entre les molécules de S_2O qui se déposent autour.



Figures IV-26 : Polymérisation à 85 K pour un échantillon condensé sur une fenêtre présentant des traces d'oxydes de polysoufre à sa surface

Ce cas survient lorsque par exemple, un premier dépôt fin a été réalisé sur la fenêtre KBr à 85 K, puis chauffé directement à 175 K, SO_2 s'évapore et S_2O polymérise en laissant sur la fenêtre des traces d'oxydes de polysoufre. La fenêtre est ensuite ramenée à 85 K, pour y effectuer un nouveau dépôt. L'hétérogénéité de la surface de dépôt et la présence de radicaux entraîne une polymérisation rapide et importante lorsque le nouveau condensat est laissé plusieurs heures à 85 K.

Dans les deux cas qui précèdent, la polymérisation est tellement importante, que sur les spectres IR des dépôts concernés, on observe une nette diminution des bandes de S_2O (visible principalement sur les bandes non saturées, c'est à dire sur les harmoniques et les modes de combinaison) accompagnée d'une forte augmentation des bandes liées au(x) produit(s) de la polymérisation. L'épaule à 1090 cm^{-1} apparaît ainsi très nettement sous forme d'une bande située vers 1095 cm^{-1} dans l'aile de la bande ν_1 de S_2O (figure IV-25). Deux bandes larges deviennent encore plus nettes sur ces spectres, la plus forte est centrée autour de 625 cm^{-1} et celle qui l'accompagne se situe vers 595 cm^{-1} .

Dans les cas de forte polymérisation, à l'œil nu apparaissent quelques zones où le dépôt devient jaune et irrégulier. Cela est très net sur le porte échantillon ou sur la partie inférieure du cryostat lorsque certaines zones difficilement accessibles n'ont pu être parfaitement nettoyées avant expérimentation et que des résidus des manipulations précédentes persistent. Dans ces zones, la polymérisation radicalaire semble fortement favorisée, même à très basse température, à 85 K. Mais au bout de 15 heures à cette même température, elle reste très localisée. En effet, la polymérisation n'est pas complète, elle est plus ou moins lente suivant les cas et elle ne s'étend pas à tout le dépôt et à tout le S_2O que contient l'échantillon condensé sur la fenêtre : les spectres IR montrent que sur la fenêtre, une grande partie de S_2O ne polymérise pas et visuellement, le rouge du dépôt de la fenêtre semble inchangé.

Evolution du dépôt en fonction de l'élévation de température :

Après dépôt à 85 K (ou 90 K) et repos pendant 14 à 20 h, tous les dépôts ont été chauffés jusqu'à atteindre la température ambiante, 298 K. Le traitement thermique était légèrement différent suivant les dépôts : les pas d'élévation de température ainsi que la durée

de certains paliers, ont été légèrement modifiés suivant les échantillons afin d'en observer les éventuelles conséquences sur les dépôts.

L'ensemble des expériences effectuées fait ressortir deux importantes étapes lors du chauffage : le chauffage jusqu'à 110 K (température moyenne de la surface de Io de jour) et le long palier à cette même température, puis le chauffage au delà de 110 K jusqu'à température ambiante.

- Chauffage jusqu'à 110 K :

Commençons par le cas d'un dépôt pour lequel, à 85 K, la polymérisation n'a pas débuté ou est très limitée et ne se poursuit pas lorsque l'échantillon est laissé plusieurs heures à cette même température.

Dans un tel cas, lors du chauffage par pas de 5 K jusqu'à 110 K, on observe une reprise de la polymérisation avec une nette accélération du processus à 100 K.

Cela se traduit sur les spectres infrarouges (voir la figure IV-27 principalement, et la figure IV-28 pour mieux suivre le comportement des bandes fondamentales) par une diminution des bandes de S₂O et une augmentation des bandes que nous attribuons aux produits de la réaction de polymérisation :

- la bande centrée autour de 1168 cm⁻¹
- l'épaule située entre 1090 et 1100 cm⁻¹, dans l'aile de la bande fondamentale ν_1 de S₂O, et que l'on attribue à la vibration d'élongation de la fonction oxyde S=O des chaînes de soufre plus ou moins longues qui se forment au cours de la réaction
- l'ensemble des bandes situées entre 400 et 500 cm⁻¹
- et la bande large à 620 cm⁻¹, ainsi que celle beaucoup plus faible à 590 cm⁻¹

En plus de ces bandes qui se renforcent, commence à apparaître une bande à 756 cm⁻¹. On remarque aussi que dans le cas du dépôt riche en dioxyde de soufre présentant une bande intense à 1080 cm⁻¹, celle-ci disparaît à 95 K pendant que l'épaule vers 1095 cm⁻¹ s'accroît. De plus, pendant que les harmoniques et modes de combinaison de S₂O diminuent, on observe le début de l'apparition d'une bande large autour de 2180 cm⁻¹ au niveau de la bande ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$) de S₂O. Cette bande correspond à l'harmonique de la vibration S=O qui apparaît entre 1090 et 1100 cm⁻¹.

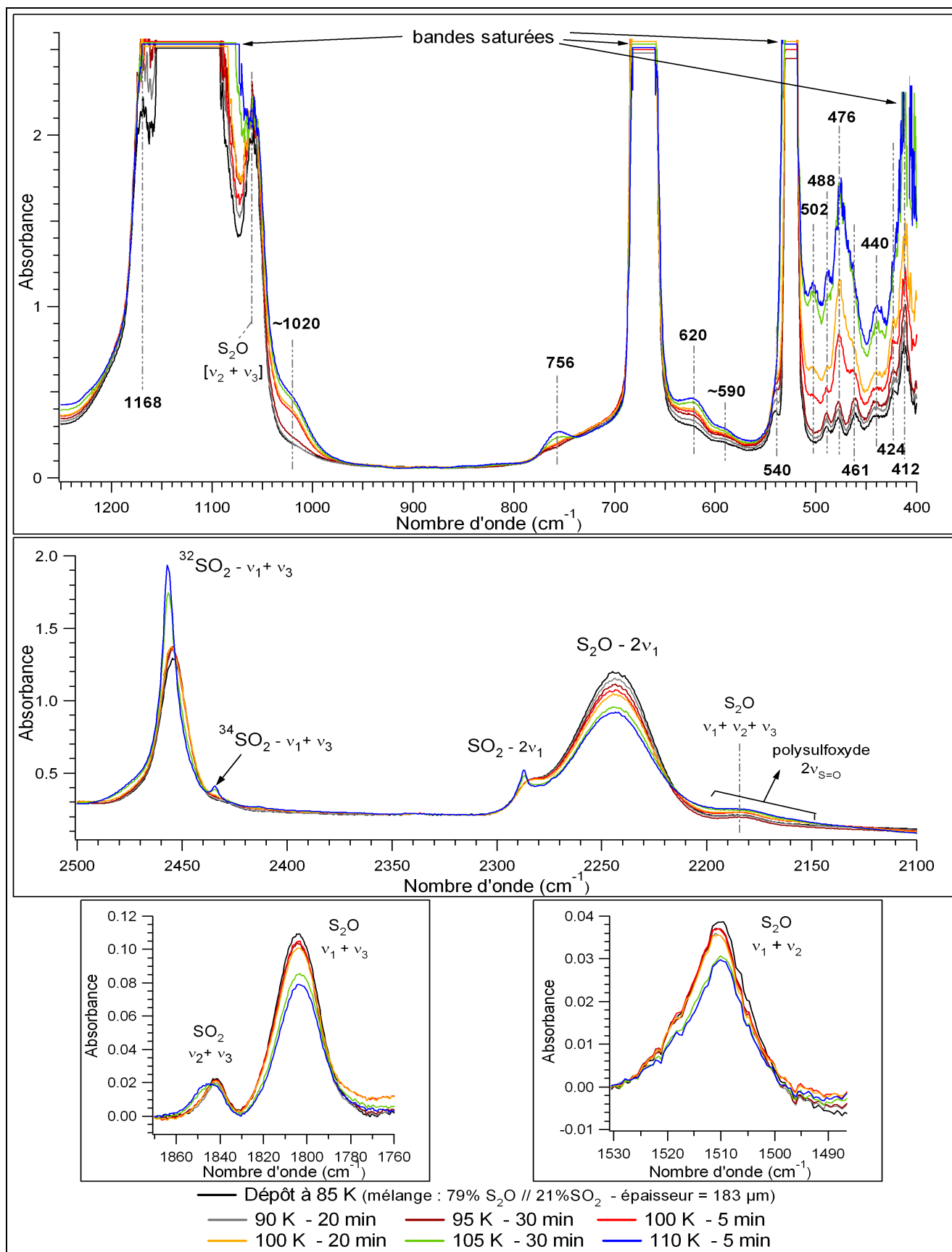


Figure IV-27 : Evolution du spectre infrarouge d'un échantillon épais déposé à 85 K et chauffé jusqu'à 110 K par pas de 5 K (1^{ère} et 2^{ème} phases de polymérisation)

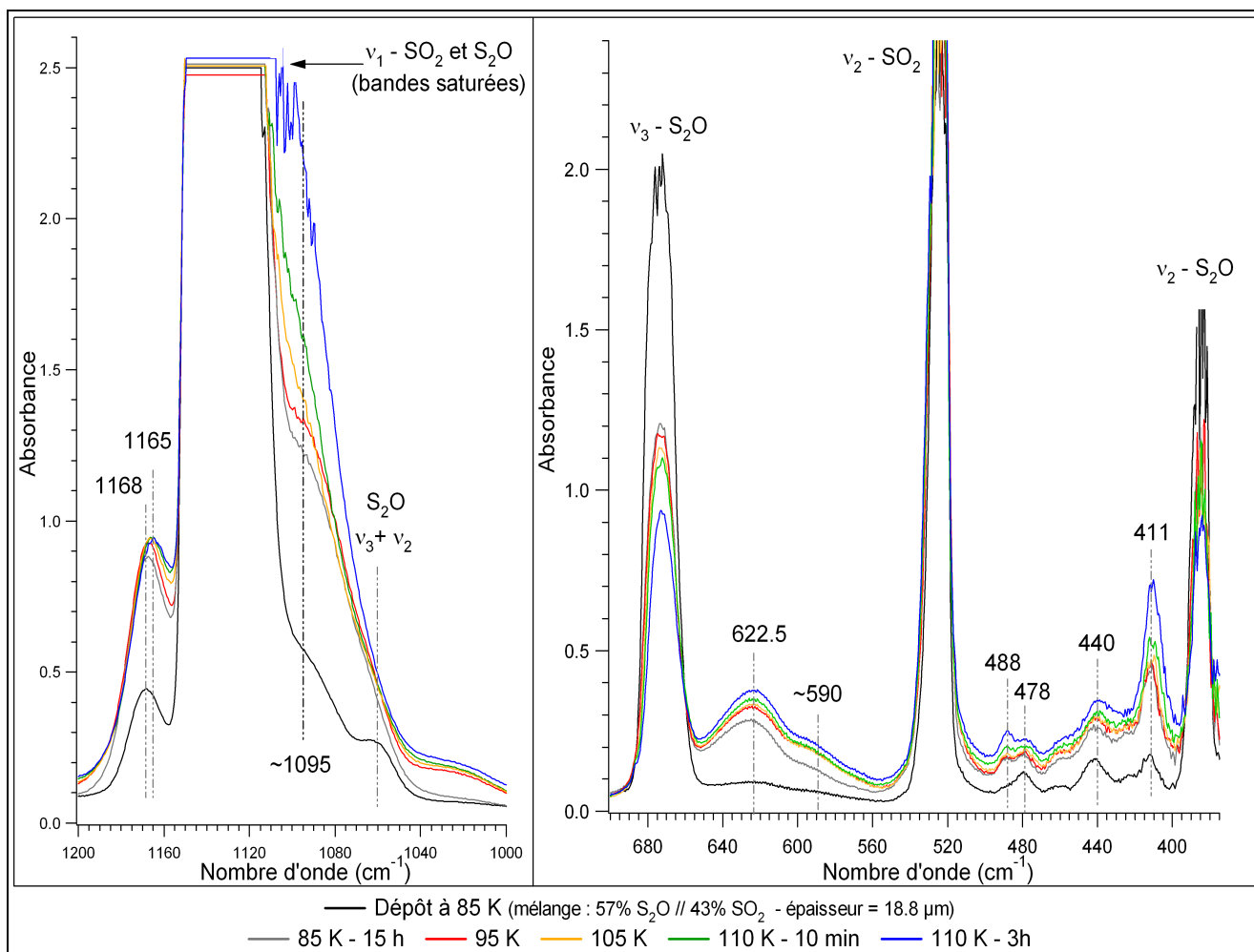


Figure IV-28 : Evolution des bandes fondamentales d'un échantillon peu épais déposé à 85 K et chauffé jusqu'à 110 K par pas de 5K

Toutes ces bandes qui apparaissent du fait de la transformation chimique que subit le monoxyde de disoufre, ne semblent pas corrélées entre elles. En effet, toutes ne sont pas forcément observées sur les spectres et certaines ont des intensités variables suivant les échantillons (figure IV-29).

Les plus grandes différences concernent la bande à 1168 cm^{-1} qui n'apparaît pas pour l'échantillon le plus riche en SO_2 (67 % après dépôt à 85 K), et les bandes à 756 et 620 cm^{-1} dont les intensités relativement à l'épaisseur du dépôt de départ et ses proportions en S_2O sont variables d'un échantillon à l'autre et ne semblent pas parfaitement corrélées aux autres bandes. On remarque ainsi que la bande située vers 620 cm^{-1} est particulièrement intense dans le cas des dépôts longuement irradiés par le faisceau du laser He-Ne et dont la polymérisation a été initiée par ce moyen à 85 K. La bande située à 756 cm^{-1} semble, elle, plus intense dans le cas des dépôts les plus chargés en dioxyde de soufre, ce dernier modifiant sans doute

légèrement la polarisation de la molécule S_2O et donc sa façon de réagir.

Contrairement aux bandes précitées, l'épaule située entre 1090 et 1100 cm^{-1} et l'ensemble de bandes situées entre 400 et 500 cm^{-1} paraissent corrélées en intensité. La bande à 412 cm^{-1} pourrait d'ailleurs, correspondre à la vibration de déformation de la fonction oxyde $S=O$ dont la vibration d'élongation correspond à la bande entre 1090 et 1100 cm^{-1} .

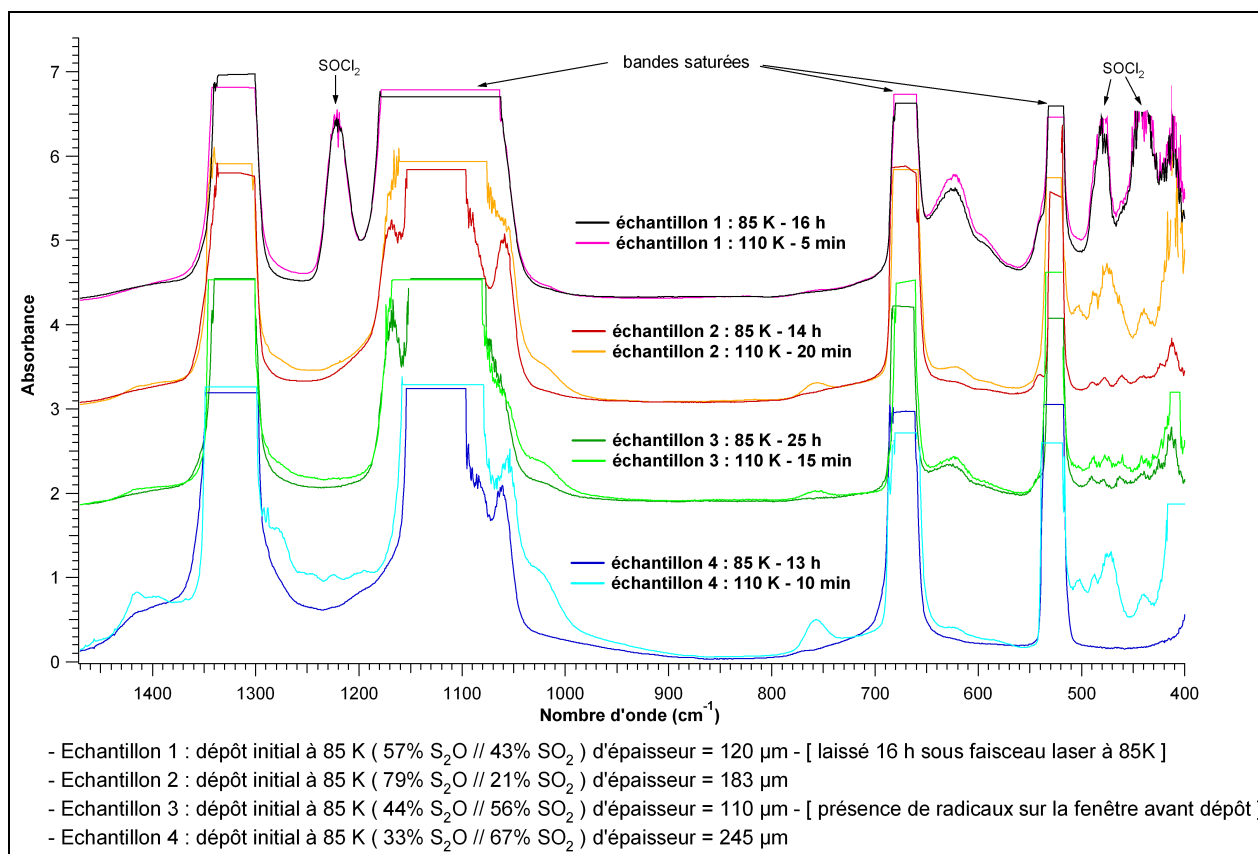


Figure IV-29 : Comparaison entre les spectres de différents échantillons à 85 et 110 K

Ces constatations nous amènent à penser que cette étape de la réaction de polymérisation forme des cycles ou des chaînes plus ou moins longues d'atomes de soufre, parsemés ça et là de fonctions oxydes $S=O$. A ce groupement, peut s'ajouter une autre fonction oxyde de type $S-O-S$ où l'atome d'oxygène remplace un soufre de la chaîne ou du cycle. La bande à 756 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation symétrique ou antisymétrique de cette dernière fonction oxyde. La bande à 620 cm^{-1} , elle, pourrait aussi correspondre à une fonction $S=S$ soit exocyclique, soit greffée sur la chaîne principale soufrée. Les quantités de groupements $S-O-S$ et $S=S$ sont assez variables suivant les échantillons, mais tous forment le même produit principal après cette étape de polymérisation,

des cycles ou des chaînes radicalaires de soufre comprenant essentiellement des groupements oxydes S=O.

D'autre part, les bandes situées entre 400 et 500 cm^{-1} n'augmentent pas toutes de la même façon. La bande à 412 cm^{-1} reste la plus intense (elle sature dans le cas des dépôts dépassant 20 μm d'épaisseur initiale), mais une bande à 475 cm^{-1} voit son intensité nettement augmenter et trois bandes plus faibles ressortent à 440, 488 et 502 cm^{-1} . Ces bandes diffèrent légèrement de celles qui existaient au départ dans cette gamme spectrale, après le début de polymérisation à 85 K. Ce changement dénote d'une modification au niveau des liaisons S-S. Il est possible qu'au départ, lors de la première phase de polymérisation, les espèces formées par les réactions d'addition de molécules S_2O , soient relativement petites, constituées d'un nombre restreint d'atomes de soufre. Ensuite, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ces espèces, petits cycles ou petites chaînes radicalaires, s'additionnent les unes aux autres pour progressivement former des espèces de tailles plus importantes. Les liaisons simples S-S forment en quelque sorte, le squelette de toutes ces espèces, il est normal que les bandes de vibration de certaines de ces liaisons changent en intensité et/ou en position lors de cette deuxième phase de la réaction si l'environnement proche des atomes de soufre en jeu change aussi.

Concernant SO_2 , ses bandes s'affinent et augmentent légèrement en intensité, certaines bandes isotopiques commencent à apparaître (ou se renforcent, dans le cas des dépôts très riches en SO_2) ainsi que des bandes de vibration de phonons. Cette évolution montre que l'élévation de la température permet aux molécules de SO_2 de s'organiser en réseau de plus en plus proche de celui du dioxyde de soufre pur pendant que les molécules de monoxyde de disoufre se regroupent pour réagir entre elles et polymériser.

A cause du changement de la forme et de la structure des bandes de SO_2 , il est difficile d'être catégorique et précis quant à son augmentation dans le dépôt durant l'élévation de température et la polymérisation de S_2O . Remarquons toutefois, que si cette augmentation est réelle, elle est minime. La réaction de polymérisation produit donc une très faible quantité de SO_2 comparée à la quantité de molécules de S_2O mises en jeu pour former les cycles ou chaînes d'oxydes de polysoufre.

Laissé à 110 K pendant plusieurs heures, l'échantillon n'est pas stable, la transformation de S_2O en oxydes de polysoufre se poursuit progressivement (figure IV-30). Ainsi, sur les dépôts épais, on observe la diminution continue de l'harmonique $2\nu_1$ de S_2O

(2243 cm^{-1}), accompagnée de l'augmentation de la bande de vibration $\nu_{\text{S=O}}$ ($\sim 1095\text{ cm}^{-1}$) correspondant aux oxydes de polysoufre ainsi que le renforcement de son harmonique vers 2180 cm^{-1} .

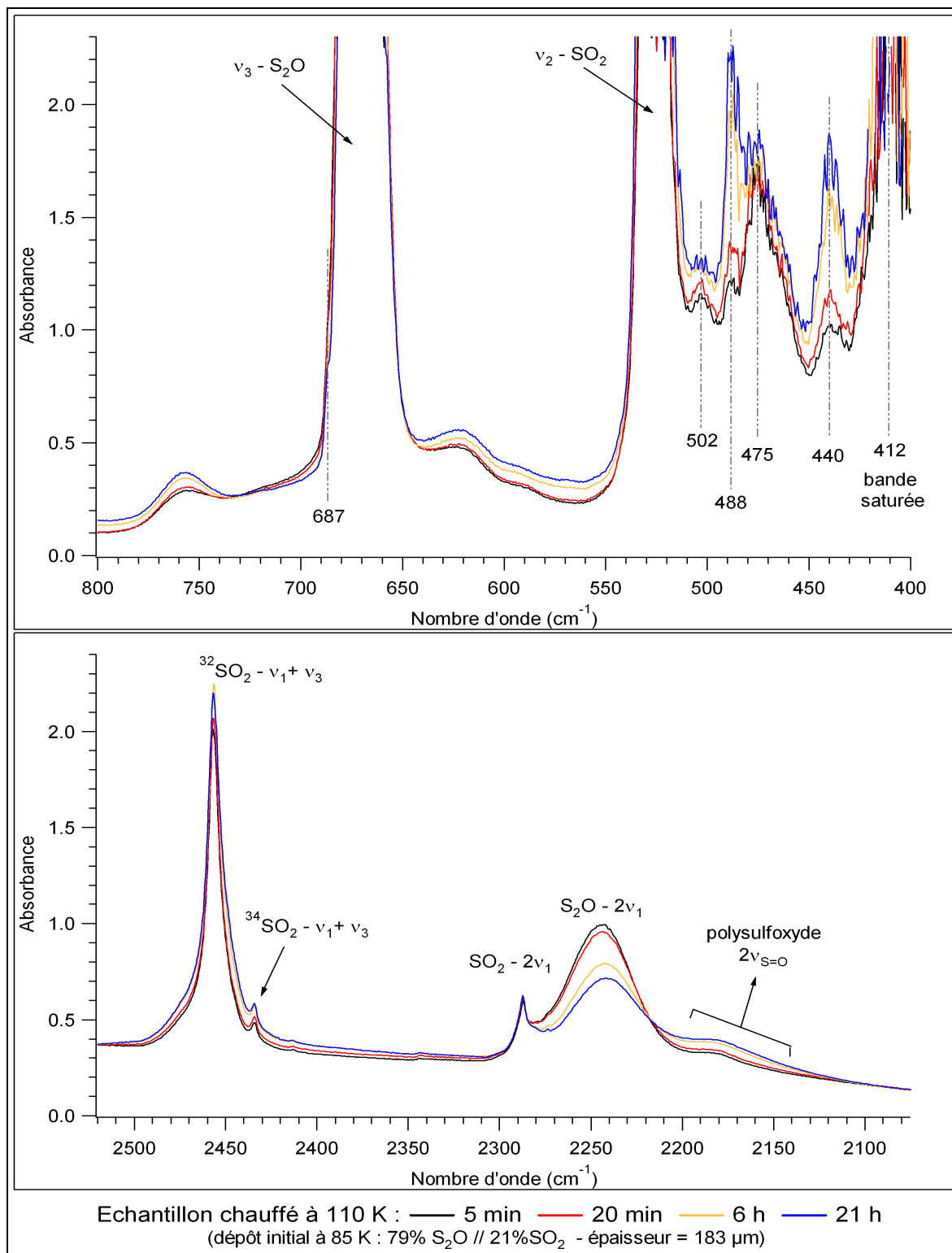


Figure IV-30 : Evolution du dépôt à 110 K en fonction du temps (3^{ème} phase de polymérisation)

Lors de cette troisième phase de polymérisation, les bandes situées à 440 et 480 cm^{-1} augmentent en intensité et le spectre IR entre 400 et 500 cm^{-1} devient dominé par ces deux bandes ainsi que par la bande à 475 cm^{-1} qui se retrouve dans l'aile de celle à 488 cm^{-1} et par la bande à 412 cm^{-1} dont il est plus difficile de suivre l'évolution étant donné sa saturation pour les dépôts épais. A ces bandes, s'ajoute une bande beaucoup plus faible qui persiste à 502 cm^{-1} . Ce dernier changement observé sur les spectres infrarouges correspond sans doute à une étape supplémentaire dans l'allongement des chaînes ou cycles macromoléculaires.

En général, la réaction de polymérisation est irréversible. Il n'est pas possible de reformer le monomère (dans notre cas, S_2O) à partir du polymère par dégradation de ce dernier et encore moins en le ramenant à sa température initiale si la polymérisation s'effectue par chauffage du monomère. Cela se vérifie pour les oxydes de polysoufre ou polysulfoxydes que nous formons. De plus, nous observons que lorsque l'échantillon porté à 110 K est ramené graduellement à 85 K, non seulement S_2O ne réapparaît pas sur les spectres et les bandes du polymère ne disparaissent pas, mais surtout, le processus n'est pas stoppé, les bandes de S_2O continuent à diminuer pendant que celles du polymère augmentent. Ainsi, la transformation se poursuit, mais plus lentement. Cela tend à prouver qu'il s'agit bien d'une polymérisation radicalaire qu'il suffit d'amorcer en initiant la création de quelques radicaux dans le mélange et qui se poursuit ensuite plus ou moins lentement suivant les conditions de température ou d'irradiation. Ces derniers jouant le rôle d'amorceurs ou d'accélérateurs du processus car ils favorisent justement la création de radicaux.

Tous les échantillons traités comme précisé plus haut, c'est à dire condensés à 85 K, chauffés jusqu'à 110 K et laissés plusieurs heures à cette température, gardent une couleur rouge sombre sur une majeure partie de leur surface. En effet, quelques zones bien localisées, se situant en général sur le porte échantillon ou sur la partie inférieure du cryostat, peuvent changer de couleur et de texture et devenir jaunes et irrégulières, mais la majeure partie de l'échantillon et spécialement celle qui s'est condensée sur la fenêtre de dépôt, paraît toujours à l'œil nu, rouge sombre et de texture lisse et homogène. Ainsi, les spectres que nous avons enregistrés durant tout le traitement thermique pré-cité et qui concernent uniquement le condensat se trouvant sur la fenêtre de dépôt, ne correspondent qu'à un début de polymérisation. Celle-ci n'a pas encore pris en masse et ne s'est pas propagée à tout l'échantillon. Les zones jaunes, elles, correspondent à une polymérisation totale du S_2O en

présence et ne surviennent que sur des surfaces où des traces du polymère des manipulations précédentes peuvent subsister (contrairement aux fenêtres KBr, qui elles sont remplacées à chaque nouvelle expérience).

Cela nous amène au second cas de dépôt, celui d'un échantillon réalisé en deux temps. D'abord, un premier dépôt est condensé à 85 K, puis progressivement chauffé jusqu'à 110 K. Laisse plusieurs heures à cette température, puis ramené à 85 K, ce premier dépôt contient alors une quantité relativement importante de polysulfoxydes et donc, de radicaux. Sur ce premier condensat, nous déposons donc, à 85 K, une nouvelle couche de mélange S_2O/SO_2 . Le second dépôt ajouté a la même épaisseur que celui réalisé en premier. L'échantillon total est entièrement rouge sombre. Même les éventuelles zones précédemment jaunes, sont recouvertes par le nouveau condensat rouge sombre et ne se distinguent du reste que par leur texture qui apparaît moins régulière en surface. Ensuite, le nouvel échantillon total obtenu est chauffé progressivement jusqu'à 110 K.

Contrairement au premier cas traité plus haut, cette fois la polymérisation prend en masse en moins de 5 minutes de chauffage à 100 K. A cette température, on observe ainsi, une soudaine et conséquente chute du flux infrarouge transmis à travers l'échantillon et le jaunissement quasi-instantané de tout le condensat recouvrant la fenêtre de dépôt, le porte échantillon et la partie inférieure du cryostat. Cette importante chute du flux conduit à des spectres infrarouges très bruités, mais on note tout de même que le phénomène coïncide avec une augmentation particulièrement importante et soudaine des bandes du polymère (figure IV-31). Deux différences importantes sont à noter entre le spectre ainsi obtenu et celui d'un dépôt réalisé dans les conditions du premier cas exposé, c'est à dire en une seule fois. Dans le second cas, apparaît une nouvelle bande large située vers 573 cm^{-1} et l'intensité de la bande à 756 cm^{-1} devient un peu plus importante comparée à l'intensité des autres bandes du polymère.

Malgré cette polymérisation rapide et massive, S_2O n'est pas encore entièrement consommé. Dans le condensat, il en reste une quantité importante et équivalente à celle qui restait après la première longue étape de polymérisation. Le processus n'est donc pas terminé. Pour que la polymérisation soit complète, il faut, soit laisser l'échantillon évoluer lentement et pendant plusieurs heures à 110 K, soit activer la réaction en chauffant le dépôt à des températures plus élevées.

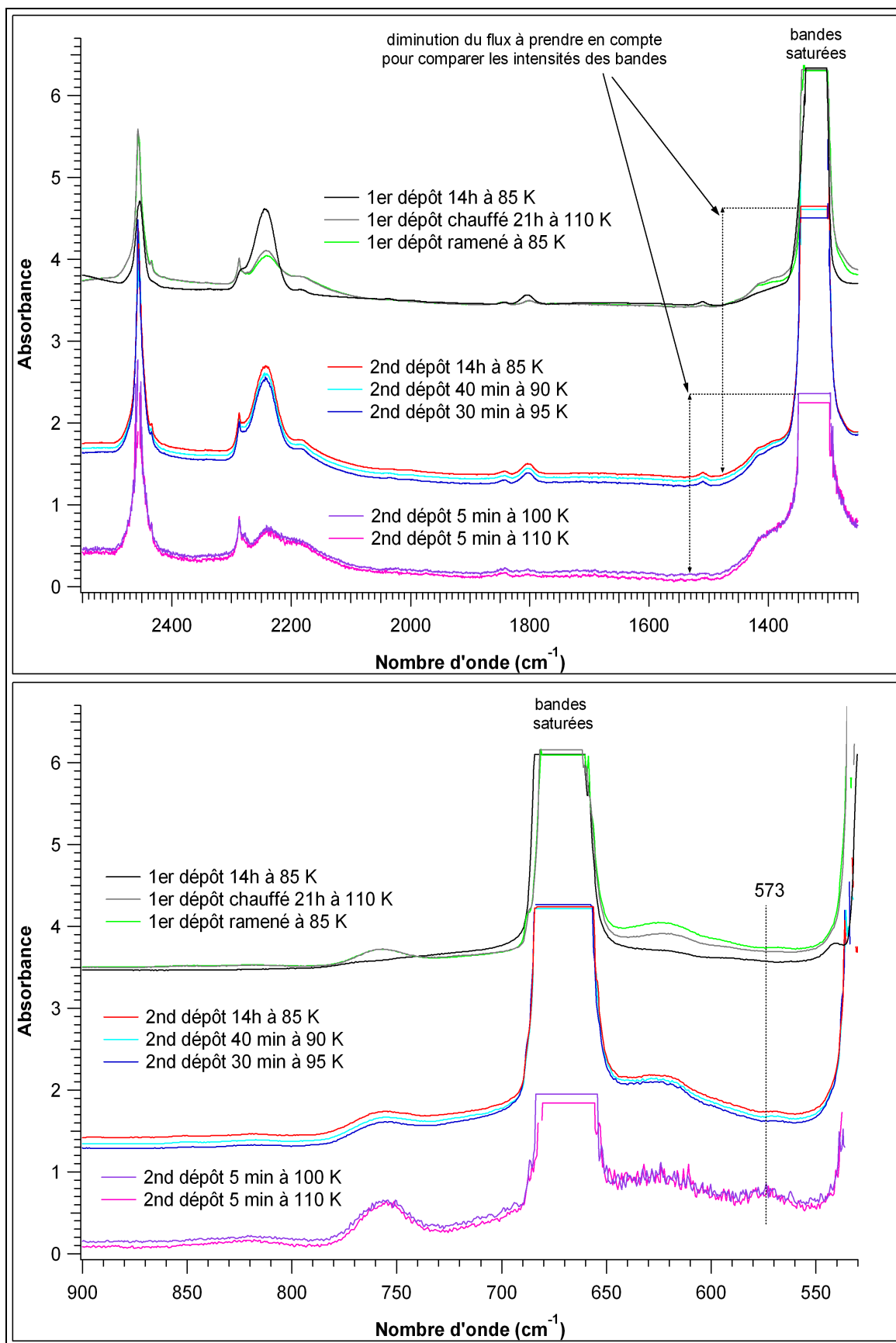


Figure IV-31 : chauffage jusqu'à 110 K – cas d'un échantillon réalisé en « deux temps »

- Au-delà de 110 K :

L'expérience précédente montre bien que le processus de polymérisation d'un dépôt de monoxyde de disoufre est étroitement lié à l'historique de l'échantillon, c'est à dire au traitement préalable subit. Cela se confirme lors des étapes de chauffage au-delà de 110 K. Suivant la rapidité des paliers de température appliqués aux échantillons, la polymérisation complète et la consommation totale de S_2O se font plus ou moins rapidement et à des températures plus ou moins élevées.

Ainsi, si l'on part à 110 K de deux échantillons d'épaisseurs équivalentes, contenant des quantités équivalentes de SO_2 et se trouvant dans le même état d'avancement de polymérisation à cette température, le premier est chauffé pendant 2 heures à 120 K, et le second est chauffé jusqu'à 130 K, par pas de 5 K et de courts paliers d'une vingtaine de minutes. Les spectres infrarouges obtenus dans les deux cas sont semblables.

Globalement, lors du chauffage au-delà de 110 K et jusqu'à 150 K, on observe donc la poursuite de la polymérisation et la consommation de plus en plus massive de S_2O . Comme dans le second cas de polymérisation à 110 K, cela entraîne un changement plus ou moins rapide suivant les situations, de la texture et de la couleur du dépôt. Celui-ci devient d'abord, orange-jaune à cause de la persistance de la couleur rouge de zones non polymérisées, puis jaune et très irrégulier jusque vers 130 K. Et enfin, jaune-vert aux alentours de 150 K.

Par ailleurs, un dépôt pur de SO_2 s'évaporerait assez rapidement à 130 K et rien n'en subsisterait à 175 K, mais dans nos échantillons, le dioxyde de soufre se retrouve piégé par le polymère, il s'en échappe difficilement et son évaporation très lente provoque le gonflement du dépôt polymérisé et la formation en quelque sorte de « boursouflures » qui éclatent en libérant SO_2 et en se décollant souvent de la surface de la fenêtre de dépôt (figure IV-39).

Comme dans le deuxième cas de polymérisation à 110 K, sur les spectres infrarouges, cette ultime étape du processus fait apparaître une bande large et importante à 573 cm^{-1} et renforce tout particulièrement la bande à 756 cm^{-1} (figure IV-32). En dessous de 500 cm^{-1} , les spectres les moins bruités montrent que seules trois bandes importantes subsistent respectivement à 406, 437 et 486 cm^{-1} (figure IV-33). De plus, la disparition du monoxyde de disoufre, permet de mieux distinguer les bandes $\nu_{S=O}$ et $2\nu_{S=O}$ du polymère. En dessous de 150 K, elles se situent respectivement vers 1106 cm^{-1} et 2195 cm^{-1} . Au delà, elles se décalent progressivement vers des longueurs d'onde plus élevées (figures IV-33 et IV-34).

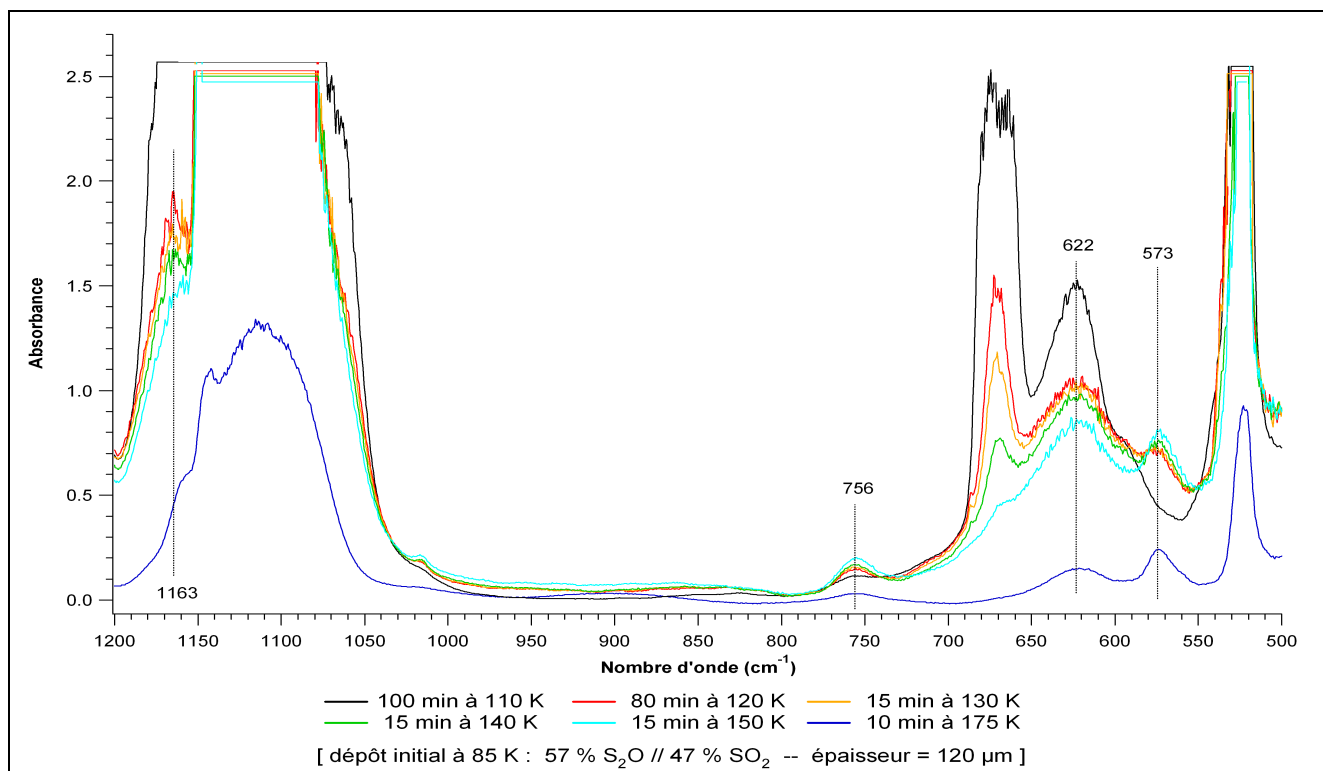


Figure IV-32 : Evolution des spectres IR d'un échantillon épais entre 110 et 175 K

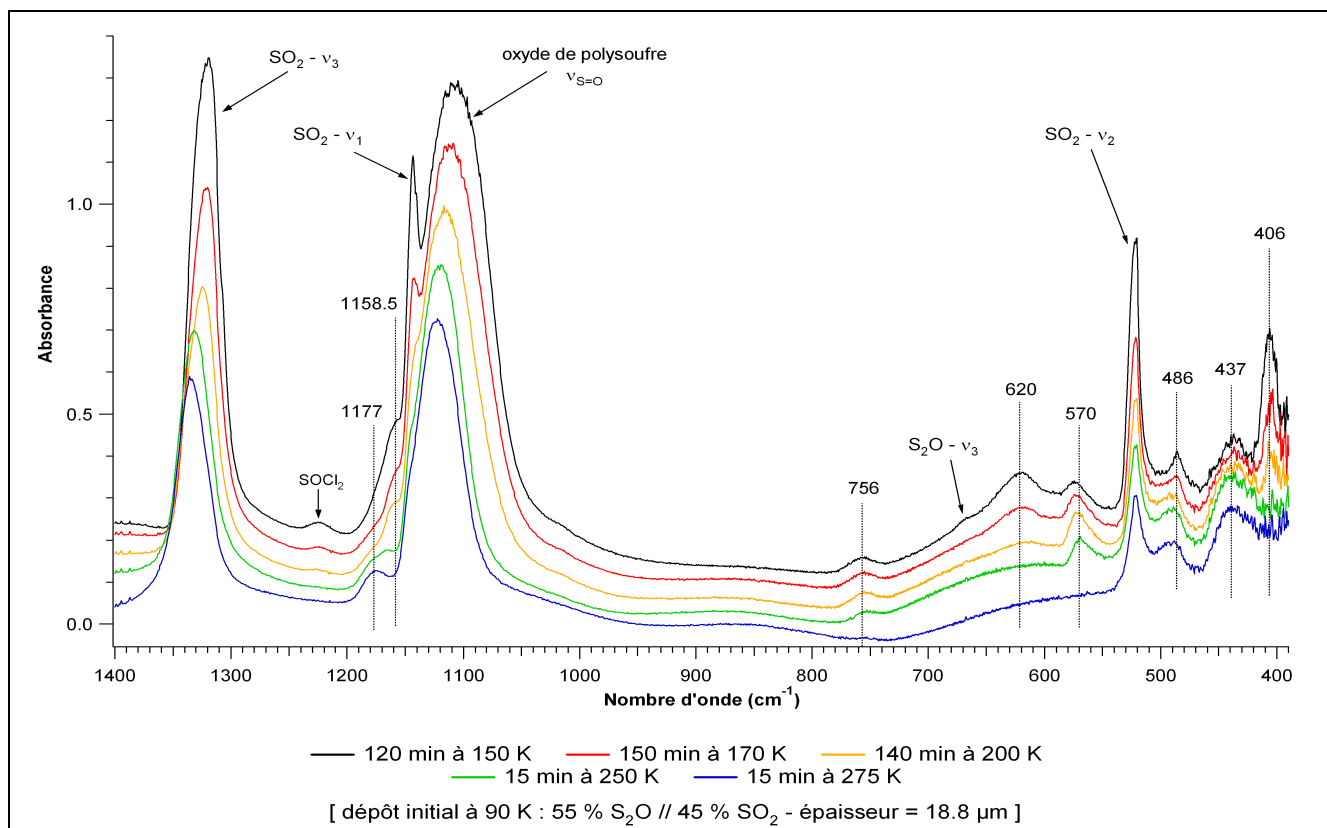


Figure IV-33 : Evolution des bandes fondamentales de S_2O , SO_2 et du polysulfoxyde entre 150 et 275 K pour un échantillon peu épais

De plus, on remarque la persistance à 150 K, d'une bande très peu intense à 1508 cm^{-1} (figure IV-34). Cette bande se situe presque à la même fréquence que la bande $(\nu_1 + \nu_2)$ de S_2O et en a la même intensité. Etant donné la disparition totale, à cette température, de l'harmonique $2\nu_1$ et du mode $(\nu_1 + \nu_3)$ de S_2O , tous deux de plus forte intensité que la bande $(\nu_1 + \nu_2)$, nous attribuons cette nouvelle bande à la combinaison de deux bandes du polymère : la bande fondamentale $\nu_{\text{S=O}}$ ($\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ à 150 K) et la bande située à 406 cm^{-1} à 150 K.

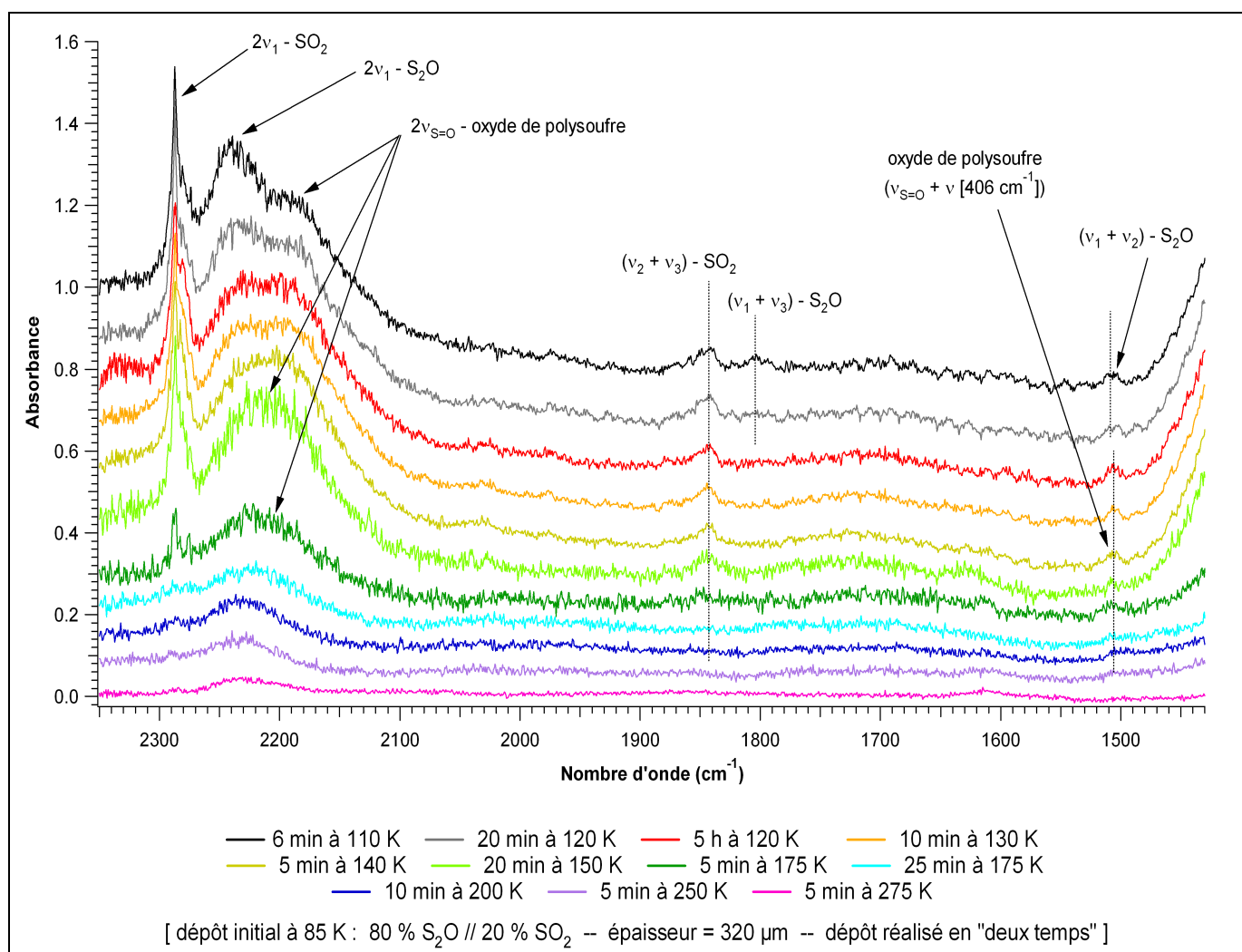


Figure IV-34 : Evolution des harmoniques et modes de combinaison de S_2O et de l'oxyde de polysoufre entre 110 et 250 K

Par ailleurs, nous avons testé le cas particulier d'un dépôt réalisé directement à 130 K au lieu de 85 K. A cette température et à des pressions ne dépassant pas 2.10^{-5} mbar, SO_2 est trop volatil pour ainsi se condenser lorsqu'il est pur. Ce n'est pas le cas de S_2O . Ainsi, les spectres enregistrés pendant le dépôt, montrent qu'au départ, une grande partie du S_2O se dépose telle qu'elle et l'autre partie polymérise quasi instantanément. Au fur et à mesure du dépôt, la tendance s'inverse, quasiment tout le S_2O qui s'ajoute polymérise rapidement, et même les monomères de départ polymérisent progressivement (figure IV-35). Mais cette polymérisation ne produit pas directement le polymère final, car elle ne fait pas apparaître sa bande caractéristique à 573 cm^{-1} . Pour l'obtenir, il faut encore chauffer l'échantillon à des températures plus élevées (figure IV-36), cela permet de poursuivre le processus et de consommer tout le monoxyde de disoufre qui persiste.

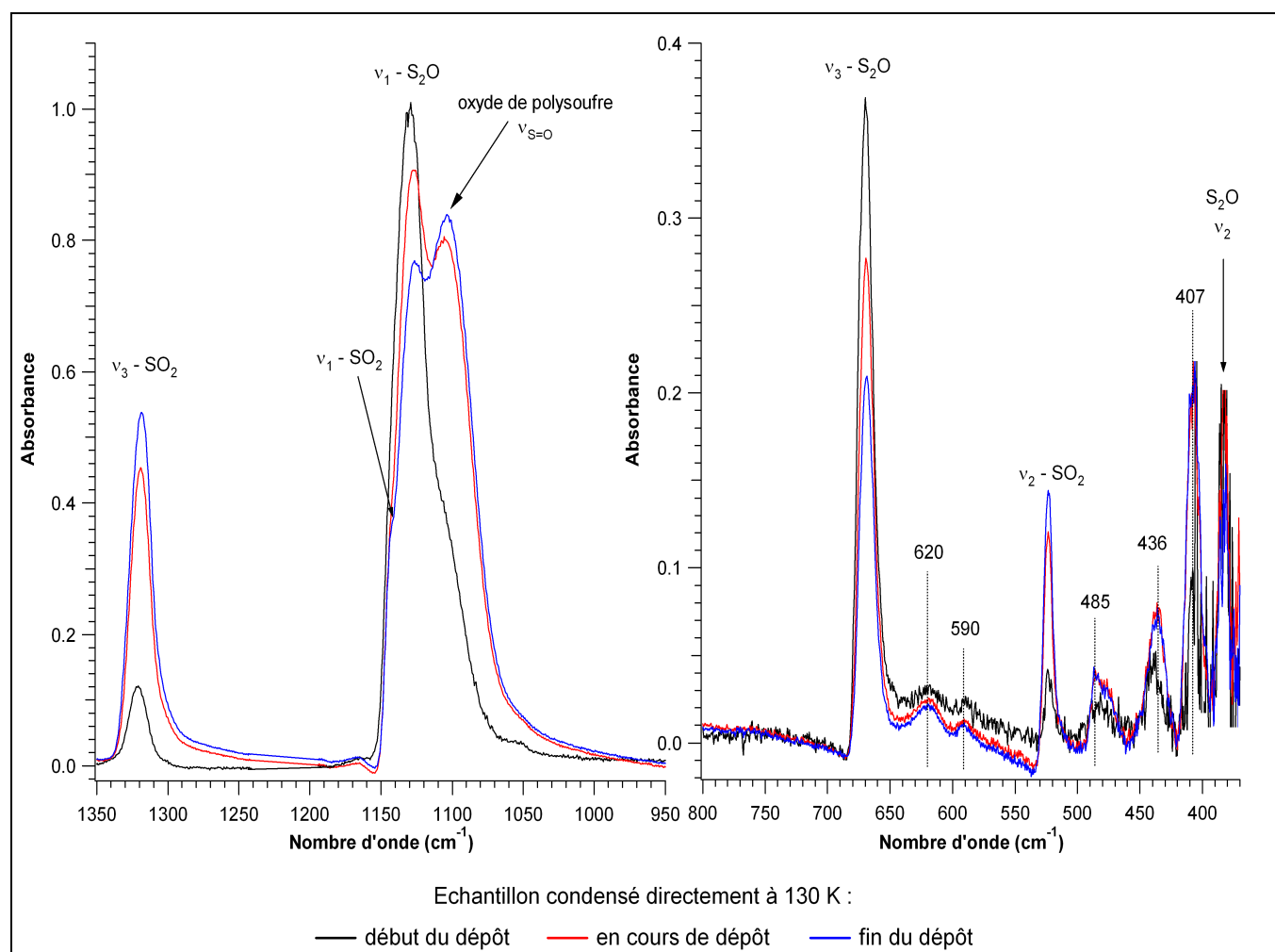


Figure IV-35 : Suivi du dépôt d'un mélange gazeux $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ à 130 K au lieu de 85 K

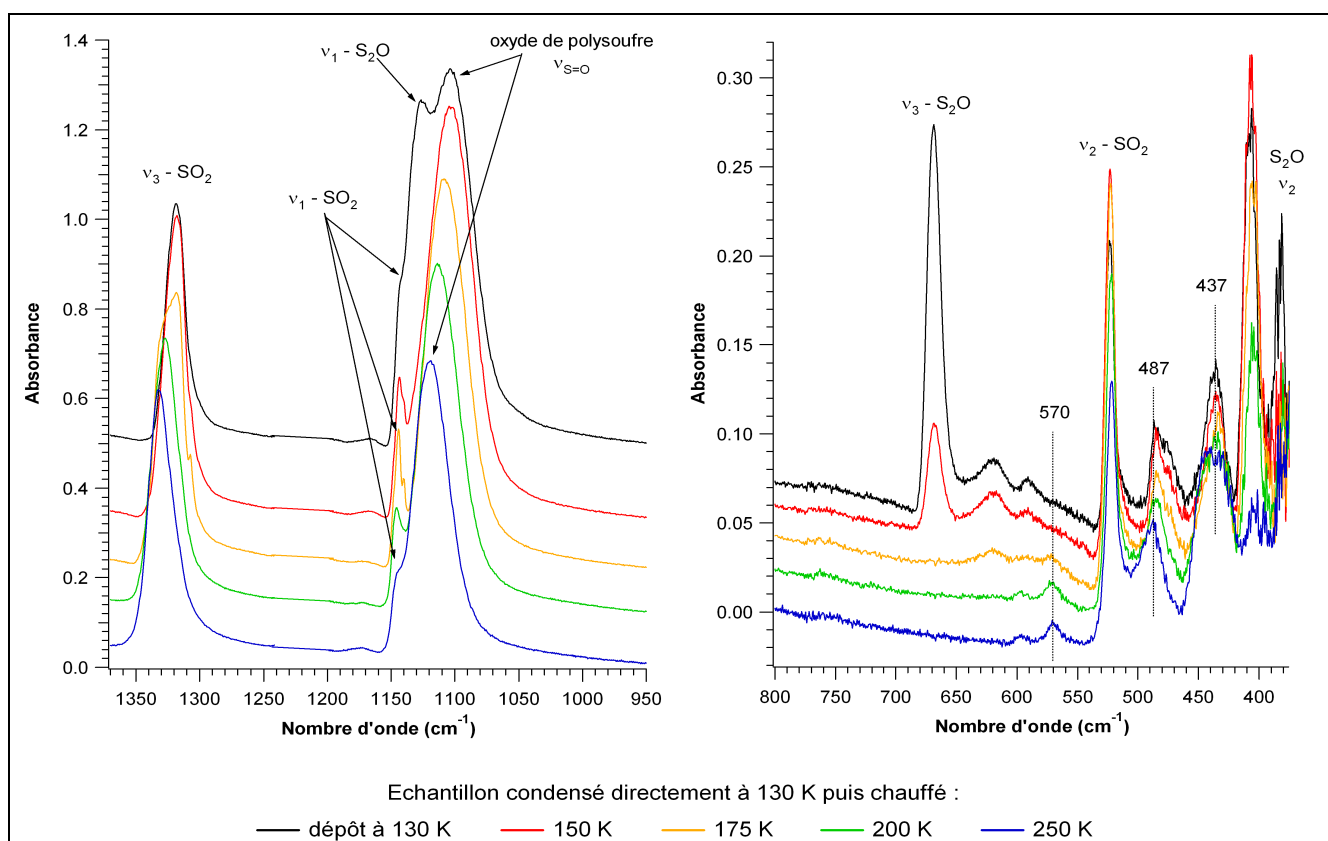


Figure IV-36 : Evolution de l'échantillon déposé à 130 K en fonction de l'élévation de la température

Très peu de dioxyde de soufre apparaît sur les spectres de ce dépôt, mais il est difficile de connaître son origine majoritaire. En effet, une partie des molécules provient sans doute du mélange gazeux initial. Elles se retrouvent entraînées par S_2O et sont ainsi piégées dans le condensat à 130 K. L'autre partie des molécules de SO_2 est peut-être produite lors de la polymérisation. Elle reste aussi piégée par le polymère et n'arrive à s'échapper que lentement et à des températures suffisamment élevées.

Pour toutes les manipulations, à 175 K, tous les échantillons ayant consommé tout le S_2O initial et étant débarrassés d'une grande partie du SO_2 de départ, présentent le même type de spectre infrarouge. Ces spectres montrent clairement les bandes caractéristiques de l'oxyde de polysoufre entre 400 et 2500 cm^{-1} (figure IV-37). Suivant les échantillons, on observe de légères différences sur les intensités relatives de certaines bandes, notamment sur les bandes à 756 et vers 571 cm^{-1} . Cela indique que la quantité de fonctions chimiques qui s'ajoutent au squelette de soufre est variable et relativement aléatoire d'un échantillon à l'autre.

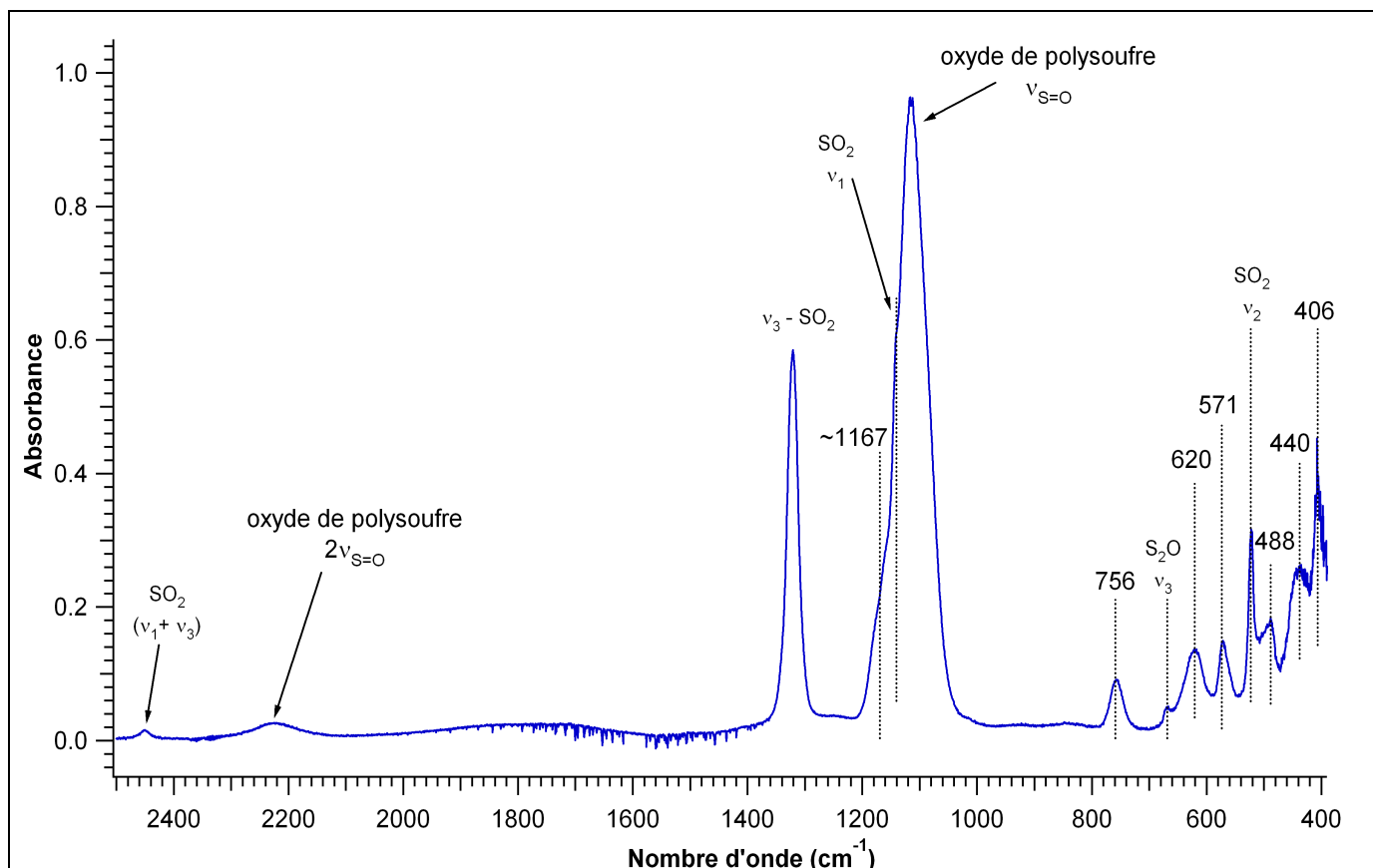


Figure IV-37 : Exemple de spectre d'échantillon porté à 175 K – spectre d'oxyde de polysoufre

D'autre part, à 175 K, même pour les dépôts les plus épais, les bandes fondamentales du polymère ne sont pas saturées. En effet, en plus du décollement d'une partie du dépôt, plus ou moins importante suivant les manipulations, on remarque qu'à partir de 150 K, certaines bandes de vibration du polymère commencent à diminuer en intensité (figure IV-33). Entre 200 et 250 K, les bandes à 620 et $\sim 405\text{ cm}^{-1}$ disparaissent entièrement. A 275 K, la bande située à $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ disparaît, ainsi que la bande à 756 cm^{-1} . La bande $\nu_{\text{S=O}}$ observe, elle, une atténuation continue entre 150 et 300 K.

Cela est dû à la réduction progressive de l'oxyde de polysoufre en simple polymère de soufre. Toutes les fonctions chimiques et tout particulièrement les fonctions oxydes disparaissent sous l'effet de l'élévation de température au-delà de 150 K.

Après deux jours à température ambiante (mais toujours sous vide), le spectre IR de fin de manipulation ne présente aucune bande de vibration entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Le matériau final est jaune, assez élastique et un peu collant. Il est très probablement composé principalement de polymère de soufre. En effet, vu la disparition des groupements oxydes sur les spectres et l'absence de « signature » dans l'infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} , le matériau est probablement constitué d'un allotrope ou d'un mélange d'allotropes de soufre. Or, le

matériau n'est pas soluble dans CS₂ et le seul allotrope de soufre à répondre à cette caractéristique est le polymère de soufre, S_p [Steudel 2003a].

Afin de confirmer cette forte présomption, nous avons mesuré, en transmission et dans la gamme du visible et du proche UV (300 – 900 nm), les spectres des dépôts obtenus à la fin de chaque manipulation. Ces mesures ont été réalisées à température et pression ambiantes, quelques jours puis plusieurs mois après les expériences en ultravide.

Les spectres ainsi obtenus montrent une forte et large bande d'absorption qui s'étend principalement entre 300 et 500 nm et qui admet un maximum secondaire centré autour de 380 nm pour tous les dépôts (figure IV-38). Ce maximum secondaire ainsi que l'allure de l'absorption entre 400 et 500, prouvent qu'il ne s'agit pas de soufre orthorhombique S₈, mais plus probablement, soit, de polymère de soufre semblable à celui obtenu par Meyer et al. [1971a et 1971b], soit, d'un mélange de soufre S₈ et de polymère de soufre.

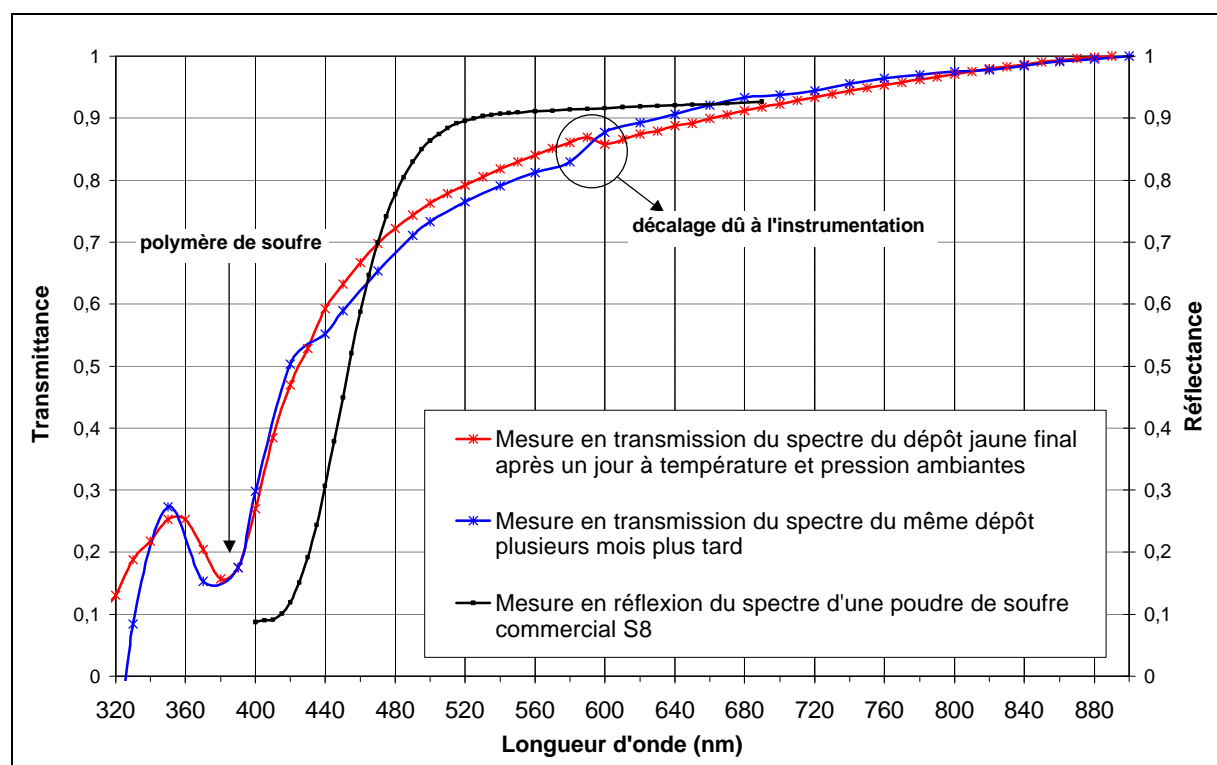


Figure IV-38 : Spectres des dépôts jaunes obtenus en fin de manipulation dans la gamme du visible (300-900 nm) et mesurés en transmission, comparés au spectre de réflectance de poudre de soufre S₈

Meyer et al. obtiennent leur polymère en refroidissant rapidement à 0 °C du soufre liquide qui se trouvait à 250 °C. Ensuite ils enregistrent son spectre à 25 °C. Ils obtiennent un maximum d'absorption similaire vers 360 nm, mais leur échantillon est dissous dans de la

glycérine et il est possible que le solvant décale la position des bandes.

Le maximum que nous obtenons vers 380 nm persiste pour tous les échantillons sauf un, même après plusieurs mois, et son intensité ne semble pas diminuer. D'autre part, au bout de quelques semaines dans CS₂, l'échantillon n'est toujours pas dissous en grande partie, mais le solvant devient jaune à jaune-brun, comme indiqué par Steudel [2003a] qui explique cette coloration par la transformation d'une petite partie du polymère en allotropes S₈ et S₇ et aussi en S₆, S₉, S₁₀ et S₁₂.

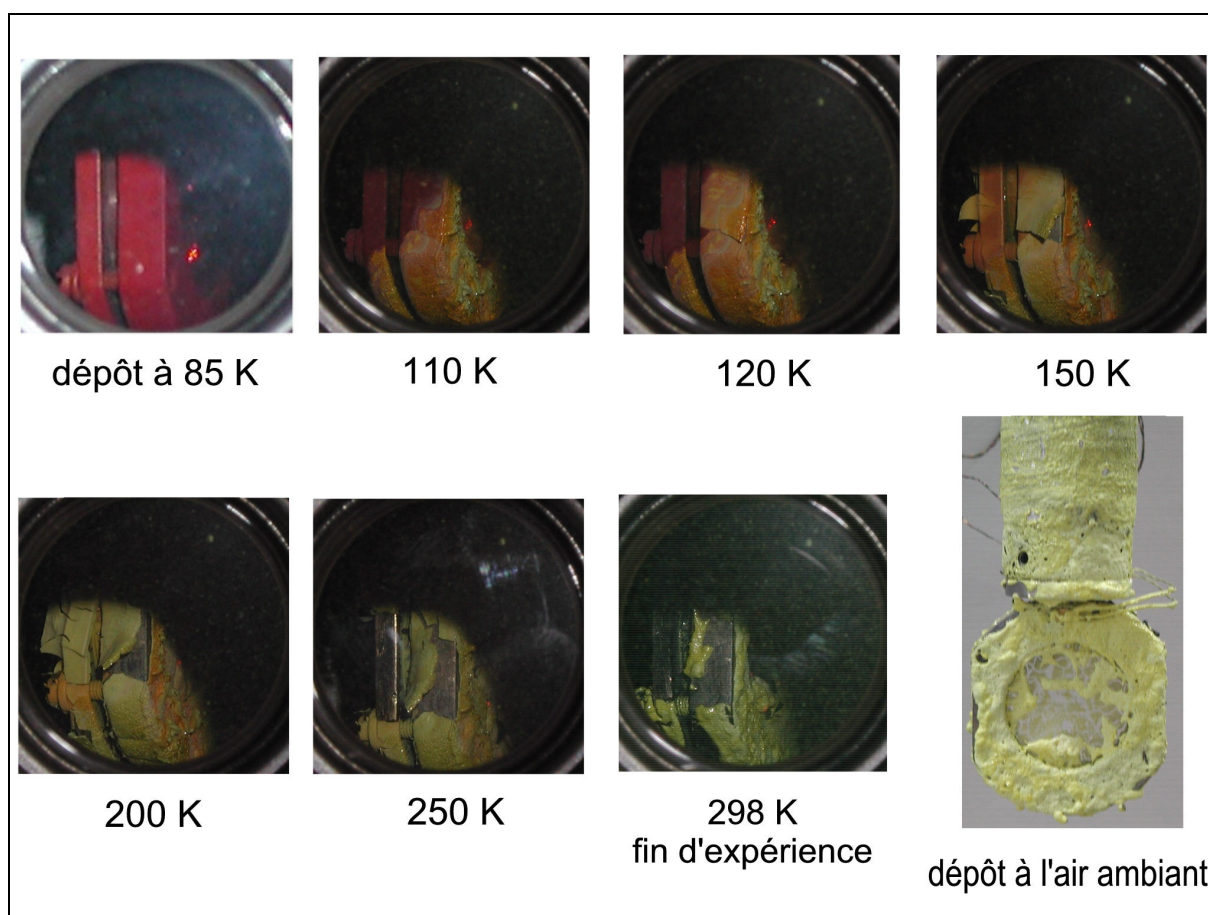


Figure IV-39 : Photos montrant l'évolution d'un dépôt épais réalisé en « deux temps » [80% S₂O // 20% SO₂ -- épaisseur=320 μm] et chauffé progressivement jusqu'à température ambiante (la polymérisation prend en masse dès 110 K)

Evolution du dépôt en fonction de l'irradiation :

Après avoir été condensé à 85 K, laissé 14 heures à cette température et progressivement amené à 110 K, l'un des dépôts épais a été irradié pendant 4h10 à cette température avec la lampe à arc à xénon.

Le dépôt choisi est un dépôt qui ne présentait aucun début de polymérisation à 85 K et pour lequel, à 110 K, avant irradiation, commençaient juste à apparaître quelques bandes très faibles du polymère. Cela permet ainsi, de bien dissocier l'effet du chauffage de celui de l'irradiation sur l'échantillon.

Par ailleurs, on sait que le dioxyde de soufre, SO_2 , admet deux bandes d'absorption dans le proche UV [Manatt et al. 1993]. La première, la plus forte, est située entre 175 et 230 nm et la seconde entre 250 et 330 nm. Le spectre d'absorption du monoxyde de disoufre, S_2O , montre quant à lui, trois systèmes de bandes dans le proche UV et le visible [Steudel 2003b]. Deux sont situées dans la région UV entre 190 et 230 nm et entre 250 et 340 nm [Lakshminarayana 1975]. Le troisième système, très faible, est situé dans le visible entre 575 et 645 nm et n'a été découvert que par des méthodes de détection optoacoustiques [Dixon et al. 1977].

Avant d'entamer l'expérience d'irradiation sur les mélanges $\{\text{S}_2\text{O}, \text{SO}_2\}$, nous avons auparavant testé la même lampe à arc et dans les mêmes conditions sur un dépôt de dioxyde de soufre pur. L'irradiation du dépôt pendant plus d'une heure n'a aucun effet sur l'échantillon. Cette expérience confirme bien que l'irradiance de la lampe utilisée (et donc, celle du soleil sur Io !) n'est pas suffisante en dessous de 350 nm pour photodissocier SO_2 et pour obtenir SO_3 notamment [Cox 1972]. Elle n'induit aucun changement sur les spectres infrarouges des dépôts de SO_2 pur et cela permet ainsi d'être sûr que toutes les bandes qui apparaissent sur les spectres après l'irradiation de nos mélanges $\{\text{S}_2\text{O}, \text{SO}_2\}$, ne sont dues qu'à l'effet de cette irradiation sur S_2O .

Après 9.5 min d'irradiation du dépôt $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}$ à 110 K, on voit déjà les bandes du polymère augmenter de façon significative (figure IV-40). Sur la fenêtre, au niveau du dépôt, on note la formation d'une sorte de petite plaque polygonale jaune-orange d'à peu près 5mm de côté. 30 s d'irradiation en plus suffisent à propager la polymérisation en formant une plaque adjacente de même taille. Et ainsi de suite, au fur et à mesure de l'irradiation, la polymérisation se propage par « plaques », d'abord en surface, puis plus dans la masse du dépôt et ce dernier apparaît de plus en plus jaune (photo IV-41). Cela fait aussi baisser le niveau de flux infrarouge transmis à travers l'échantillon.

Notons de plus, que toute la partie du mélange initial qui s'est condensée sur le porte échantillon ou sur le cryostat reste toujours rouge. En effet, le faisceau d'irradiation est focalisé sur la fenêtre de façon à en avoir à peu près le même diamètre, seule cette zone là et

la partie intérieure du porte échantillon, est donc concernée par la polymérisation par irradiation.

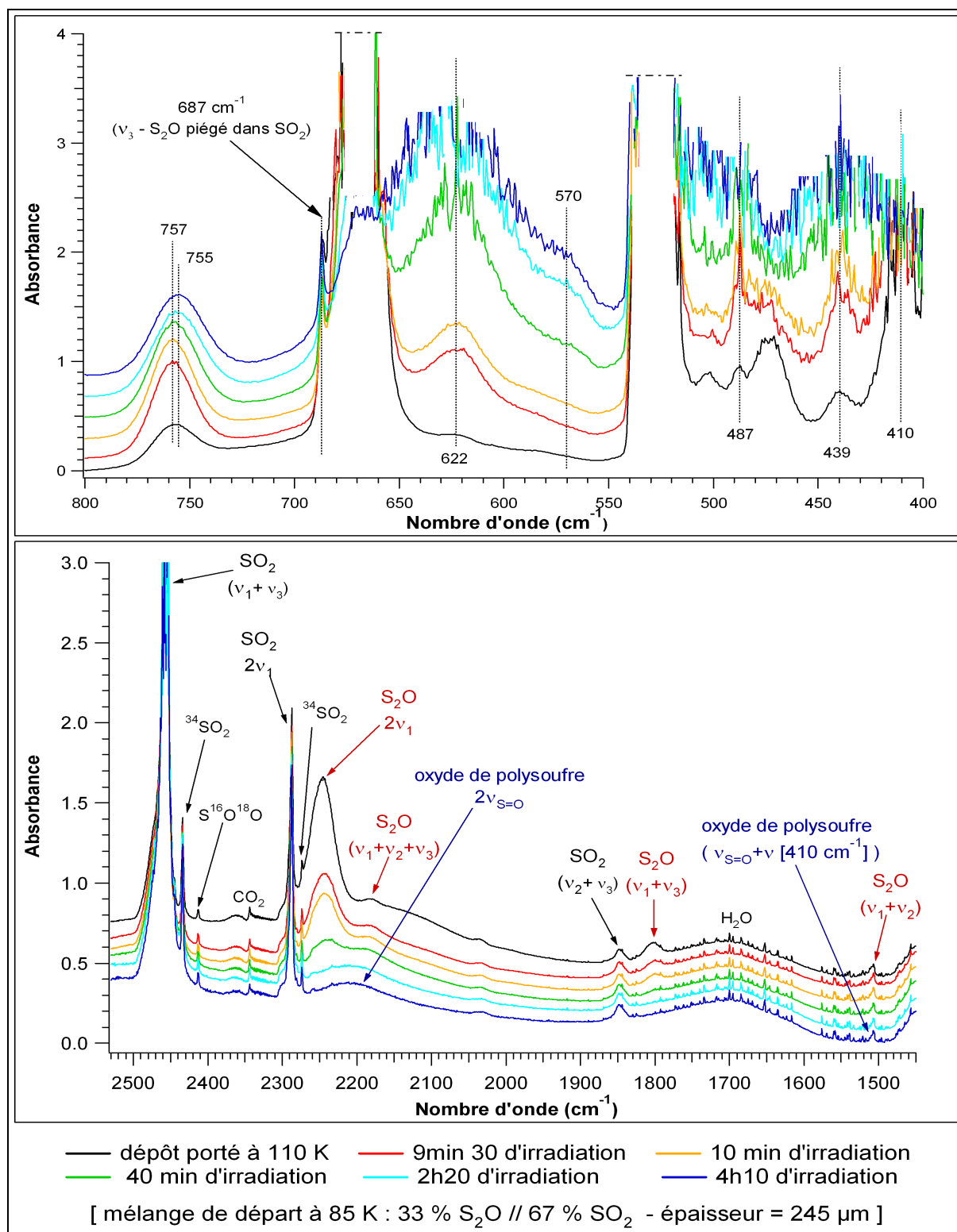


Figure IV-40 : Evolution des spectres infrarouges d'un échantillon irradié à 110 K avec la lampe à xénon

Au bout de 40 minutes d'irradiation, les bandes du polymère situées à 620 cm^{-1} et en dessous de 500 cm^{-1} sont saturées. La bande fondamentale ν_3 de S_2O (678 cm^{-1}) commence à diminuer de façon significative et cela permet la détection d'une bande étroite à 687 cm^{-1} que l'on attribue aux molécules de S_2O piégées dans SO_2 (le dépôt en question était particulièrement chargé en SO_2 . Au départ, à 85 K il en contenait 67%). Après $2\text{h}20$ d'irradiation, la bande vers 570 cm^{-1} signalant l'oxyde de polysoufre « final » commence à apparaître sur le spectre (figure IV-40).

Nous avons arrêté l'irradiation au bout de $4\text{h}10$, car l'évolution de l'échantillon semblait avoir quasiment atteint son seuil. L'échantillon, a ensuite été laissé tel quel, à 110 K , pendant 16 heures. Aucune différence n'est apparue sur les spectres après ce temps de repos. Le peu de S_2O qui restait dans l'échantillon ne s'est pas transformé ou évaporé et SO_2 non plus ne s'est pas du tout évaporé. Sans doute étaient-ils pris dans la masse du polymère, piégés entre des chaînes de soufre. La polymérisation ne donne pas non plus l'impression de s'être propagée vers le dépôt situé autour de la fenêtre de dépôt, c'est à dire sur le cryostat ou sur la partie extérieure du porte échantillon.

Dans le cas de la polymérisation par irradiation à 110 K et contrairement à la polymérisation par élévation de température, SO_2 ne s'évapore pas en même temps et ne provoque donc pas le gonflement du dépôt et la formation de ces sortes de « boursouflures » qui rendent la surface de l'échantillon de plus en plus irrégulière. Le polymère forme des plaques dont la surface paraît lisse à l'œil nu, et dans lesquelles, sans doute, se retrouve piégé SO_2 . C'est là, la différence essentielle entre les deux modes de polymérisation.

Après irradiation et 16 heures de repos à 110 K , l'échantillon est ensuite chauffé progressivement jusqu'à température ambiante. A 130 K , la polymérisation commence à se propager au condensat qui s'est déposé sur le reste du dispositif (support et cryostat). A 150 K , il commence à y avoir une importante évaporation de SO_2 visible sur les spectres IR. S_2O continue à diminuer un peu, la bande à 620 cm^{-1} diminue aussi en intensité, alors qu'augmente celle de la bande à 573 cm^{-1} . Sur la fenêtre, on voit nettement l'échantillon qui commence à se craqueler et à s'écailler. A 175 K , le processus se poursuit. Une bonne partie du dépôt se décolle de la fenêtre et donne ainsi lieu à des spectres non saturés d'échantillons « plus fins ». Cela permet de vérifier que le spectre est bien semblable à celui des échantillons non traités par irradiation mais chauffés à la même température. L'évolution est ensuite parfaitement identique à celle d'un échantillon non irradié.

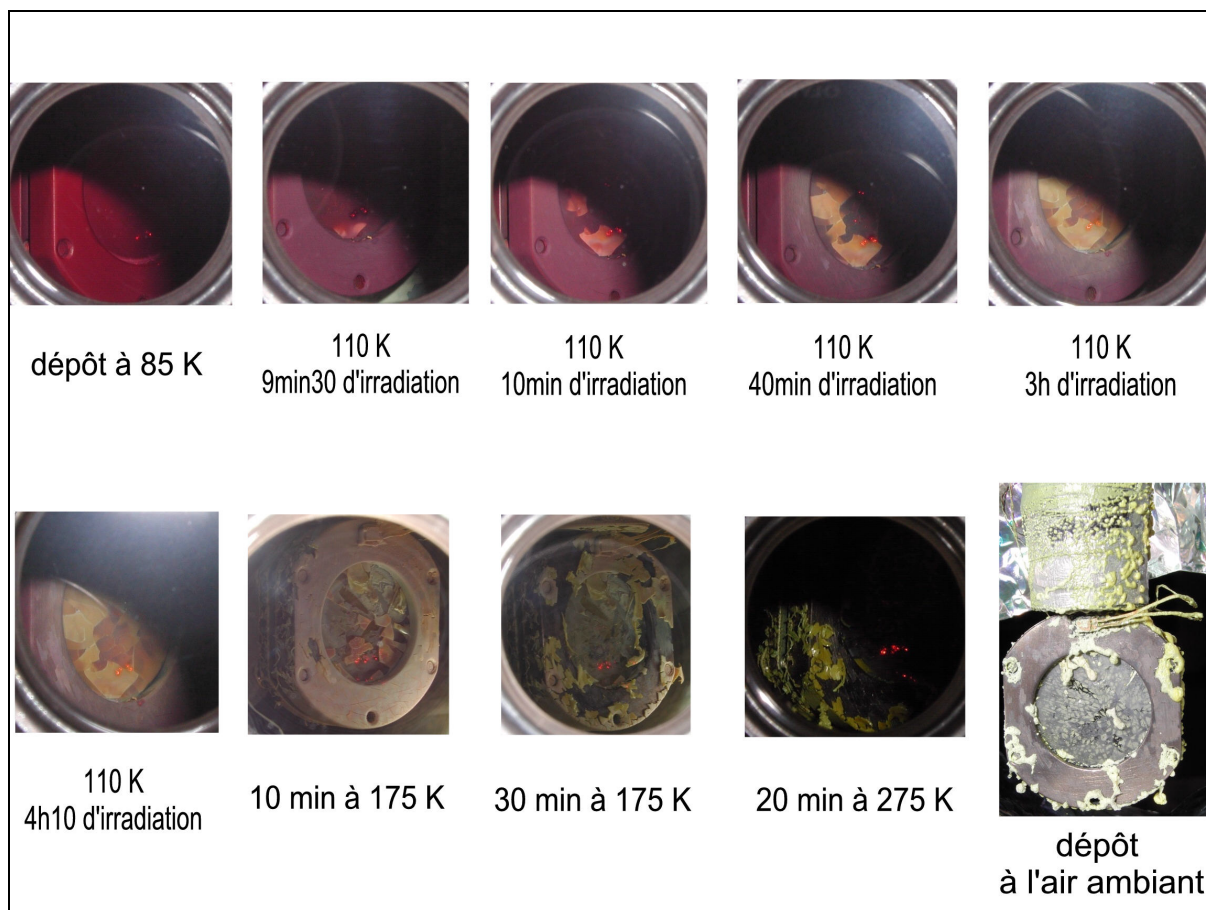


Figure IV-41 : Photos montrant l'évolution d'un dépôt épais réalisé à 85 K (33% S_2O // 67% SO_2), irradié à 110 K puis chauffé progressivement jusqu'à température ambiante

3- Dépôts en matrice de SO_2 :

Etant donné les quantités observées de monoxyde de soufre, SO , dans l'atmosphère de Io (3-10 %), nous avons réalisé deux types de mélange : des mélanges où la proportion $SOCl_2/SO_2$ vaut 2 % et d'autres où elle vaut 10 %.

Ces expériences ont été menées avec la précaution de passiver la ligne et les impuretés métalliques présentes dans le sulfure d'argent. Cela afin de minimiser les risques de réduction de $SOCl_2$ en dioxyde de soufre avant production de S_2O . Par conséquent, et les spectres obtenus le prouvent, les quantités de S_2O dans le condensat déposé à 85 K sont reproductibles et les proportions S_2O/SO_2 sont sûrement très proches des 2 ou 10 % voulus au départ. Et ainsi, connaître avec précision la quantité de $SOCl_2$ consommé pour chaque dépôt permet d'avoir une bonne approximation de la quantité de S_2O présent dans ces mêmes dépôts.

Pour les échantillons présentant un taux de dilution de ~2 % de S₂O en matrice, le dépôt à 85 K est blanc. Par contre, les dépôts à plus forte concentration de S₂O sont rouge pourpre (figure IV-51).

Position des bandes de S₂O en matrice de SO₂

En matrice de dioxyde de soufre, les bandes de vibration caractéristiques de S₂O sont très différentes du cas du mélange {SO₂, S₂O} où le taux de S₂O dans le dépôt varie entre 30 et 90 %. En effet, lorsque la proportion S₂O/SO₂ est inférieure ou égale à 10 %, S₂O occupe deux positions ou deux sites différents dans la matrice de SO₂ et présente ainsi, deux positions différentes pour les bandes ν_1 , ν_2 et ν_3 (figure IV-43). Ces bandes sont recensées dans le tableau IV-42. Les bandes qui correspondent à la position notée 1, sont les plus intenses et les plus fines. Celles qui correspondent à la seconde position, sont plus larges et forment parfois un épaulement dans l'aile des bandes de la première catégorie.

Il y a très peu de décalage entre les positions des bandes de S₂O suivant qu'il est à 2% ou à 10 % dans SO₂. La différence principale concerne la bande à 1125 cm⁻¹ attribuée à la vibration ν_1 de la seconde catégorie. Cette vibration est bien nette dans le cas des dépôts à 2% de S₂O, mais dans le cas des dépôts à 10% de S₂O, elle est plus large et est noyée dans l'aile de l'intense bande située à 1135 cm⁻¹ et attribuée aux molécules se trouvant dans les sites 1 (figure IV-43).

| Attributions | | 85 K - S ₂ O en matrice de SO ₂ | |
|---|------------|---|---------------|
| | | 2% | 10% |
| S ₂ O - 2n ₁ | position 1 | 2257.5 | 2258 |
| S ₂ O - n ₂ +n ₃ | position 1 | 1080 | 1079 |
| S ₂ O - n ₁ | position 1 | 1135.2 | 1135.4 |
| | position 2 | 1125 | ép ~1125 |
| S ₂ O - n ₃ | position 1 | 688 | 687.4 |
| | | 684.5 | 683.5 |
| | position 2 | 678.4 | 677.5 (large) |
| S ₂ O - n ₂ | position 1 | 394.6 | 393.8 |
| | position 2 | -- | ép ~387 |

Tableau IV-42 : Récapitulatif des bandes de S₂O condensé en matrice de SO₂, à 85 K

Par ailleurs, dans le cas des dilutions à 2 %, l'intensité relative des bandes de la seconde catégorie est plus faible que dans le cas des dilutions à 10 %. Ainsi, pour des quantités équivalentes de S₂O dans les dépôts, plus la dilution dans SO₂ est faible, plus il y a de molécules qui se retrouvent dans la position ou site 2 (figure IV-43).

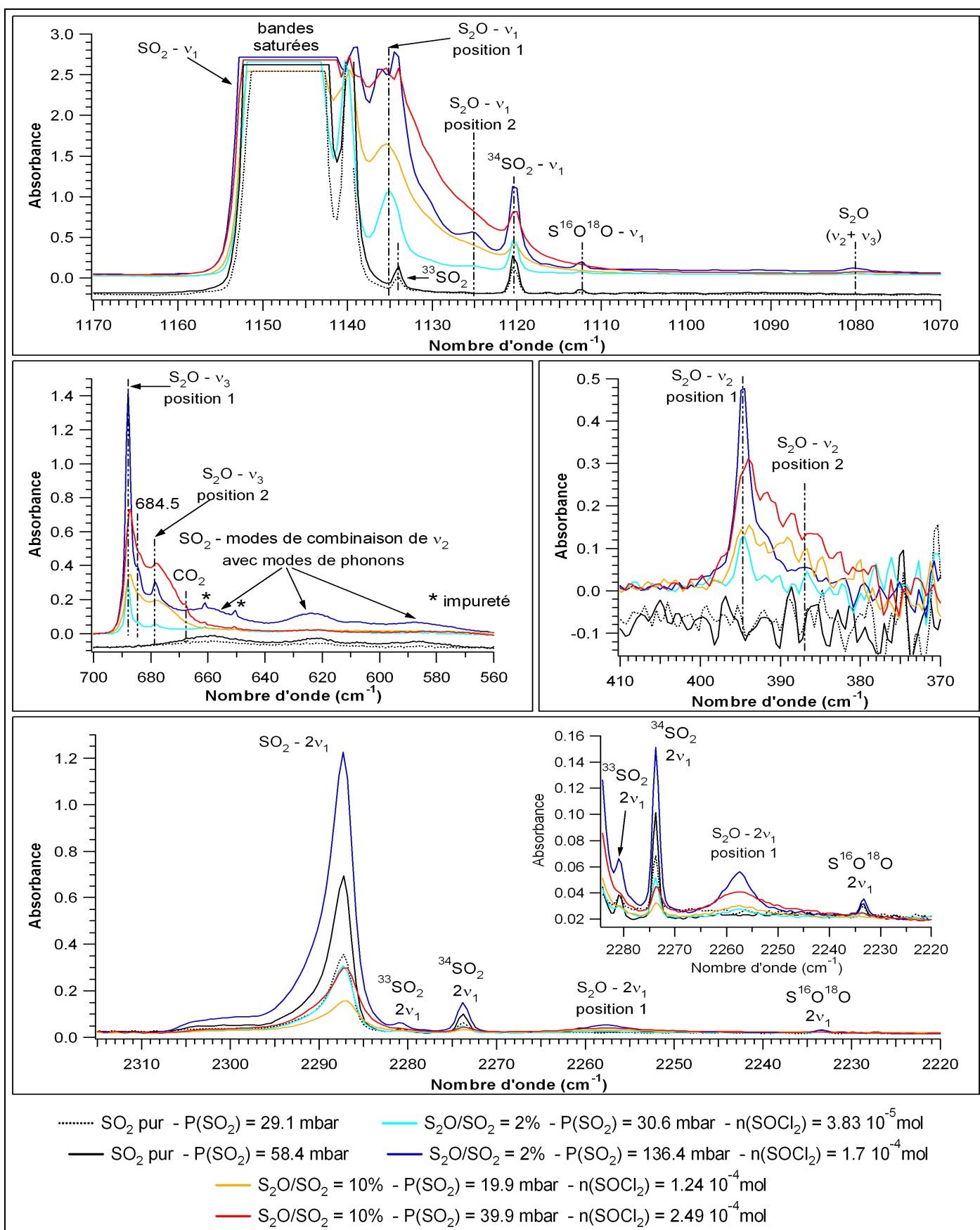


Figure IV-43 : Spectres IR de S_2O condensé en matrice de SO_2 en fonction du taux de dilution en matrice (2 et 10 %)

De plus, pour des expériences présentant le même taux de dilution en matrice et pour des quantités équivalentes de S_2O déposé, les intensités relatives des bandes de chaque type de position peuvent légèrement différer. Ainsi, le nombre de molécules se trouvant dans les sites de type 2 est plus ou moins important dans les expériences où le taux de dilution est à 10 % (figure IV-44). Cette légère variation semble liée à la vitesse de dépôt du gaz. En effet, plus celle-ci est faible, plus les bandes du second type sont importantes.

Ces observations laissent penser que la position notée 2 correspond peut-être à des sites de dimères de S_2O qui sont donc favorisés lorsque la concentration de S_2O dans SO_2 augmente et lorsque la vitesse de dépôt diminue et laisse plus de temps aux molécules pour se grouper en dimères dans le gaz ou à la surface.

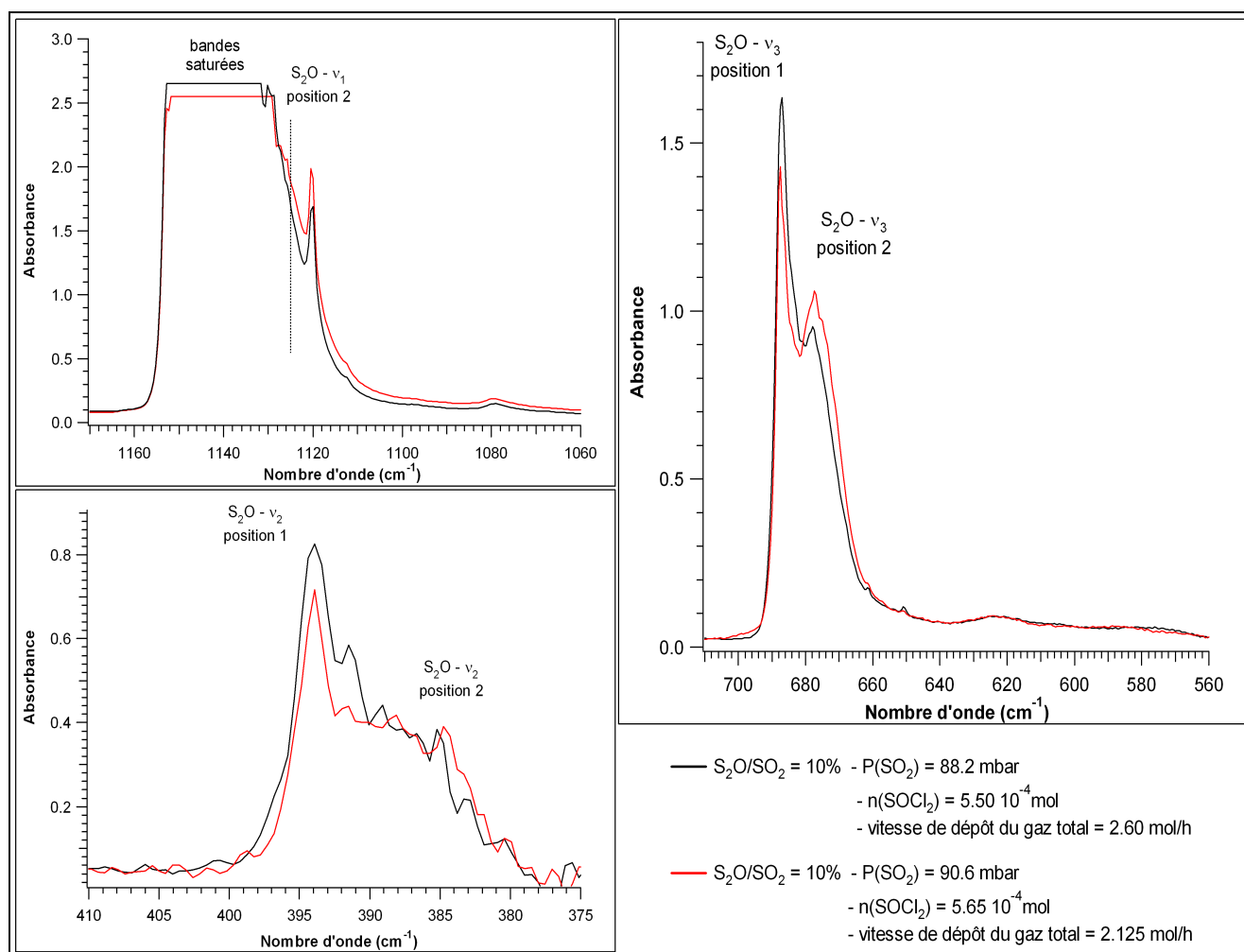


Figure IV-44 : Comparaison entre les spectres de deux dépôts différents réalisés avec le même taux de dilution à 10 % de S_2O en matrice de SO_2

Evolution des dépôts en fonction de l'irradiation et de l'élévation de température

Nous avons choisi de faire subir un traitement différent à chaque type d'expérience. Les échantillons présentant 2 % de S_2O en matrice ont uniquement subi un traitement thermique les chauffant progressivement de 85 K à la température ambiante. Les échantillons présentant un taux de dilution de 10 % de S_2O dans SO_2 ont eux, été traités par irradiation UV-visible puis chauffage jusqu'à température ambiante.

- Polymérisation par chauffage et sans irradiation

Laissés 15h à 85 K, les échantillons sont parfaitement stables. Aucune modification n'apparaît sur les spectres, aucun début de polymérisation n'est détecté. Cette dernière ne commence que lorsque le dépôt est chauffé.

La figure IV-45 montre l'évolution d'un dépôt à 2 % de S_2O chauffé progressivement entre 85 et 140 K.

Lorsque l'échantillon est chauffé jusqu'à 110 K, on observe un très léger décalage de 0.5 cm^{-1} des bandes de S_2O vers les nombres d'onde plus faibles. Cela concerne toutes les bandes de la molécule sauf la bande $2\nu_1$ qui elle, se décale vers les fréquences plus élevées. De plus, les bandes dans les positions 1 (sites de monomères) diminuent très légèrement. Celles des secondes positions (sites des dimères) ne sont quasiment pas modifiées en intensité. Pendant que les bandes de S_2O diminuent légèrement, une bande très large commence à apparaître vers 1100 cm^{-1} . Cela indique un début de polymérisation qui se poursuit lorsqu'on laisse l'échantillon plusieurs heures à 110 K.

Lorsque l'on poursuit le chauffage jusqu'à 140 K, le léger décalage des bandes de S_2O se poursuit aussi et la diminution des bandes de type 2 (dimères) devient plus nette. A 140 K, la diminution des bandes de SO_2 devient de plus en plus importante et visible au cours du temps. L'intensité des bandes de S_2O (type 1 et 2) accuse une chute plus forte qu'aux plus faibles températures et la bande vers 1100 cm^{-1} se renforce.

A partir de 150 K, le composé principal qui apparaît sur les spectres est l'oxyde de polysoufre (figure IV-46). La bande ν_1 de SO_2 ($\sim 1144\text{ cm}^{-1}$) apparaît encore faiblement à 150 K et disparaît entièrement à 200 K.

Etant donné les quantités relativement faibles de monoxyde de disoufre présent au départ dans chaque échantillon (moins de 0.2 mmol), la quantité d'oxyde de polysoufre obtenue après polymérisation est, elle aussi, très faible. Par conséquent, toutes les bandes du polymère n'apparaissent pas forcément sur nos spectres.

On observe essentiellement la forte bande $\nu_{S=O}$ située à 1110.5 cm^{-1} à 150 K et attribuée à la principale fonction oxyde du polymère, ainsi qu'une bande « satellite » beaucoup plus faible située à 1166 cm^{-1} à 150 K . Avec l'élévation de température, ces deux bandes se décalent progressivement vers des nombres d'onde plus élevés. A 250 K , la bande $\nu_{S=O}$ se situe à 1121.5 cm^{-1} et sa bande « satellite » se situe vers 1175.5 cm^{-1} .

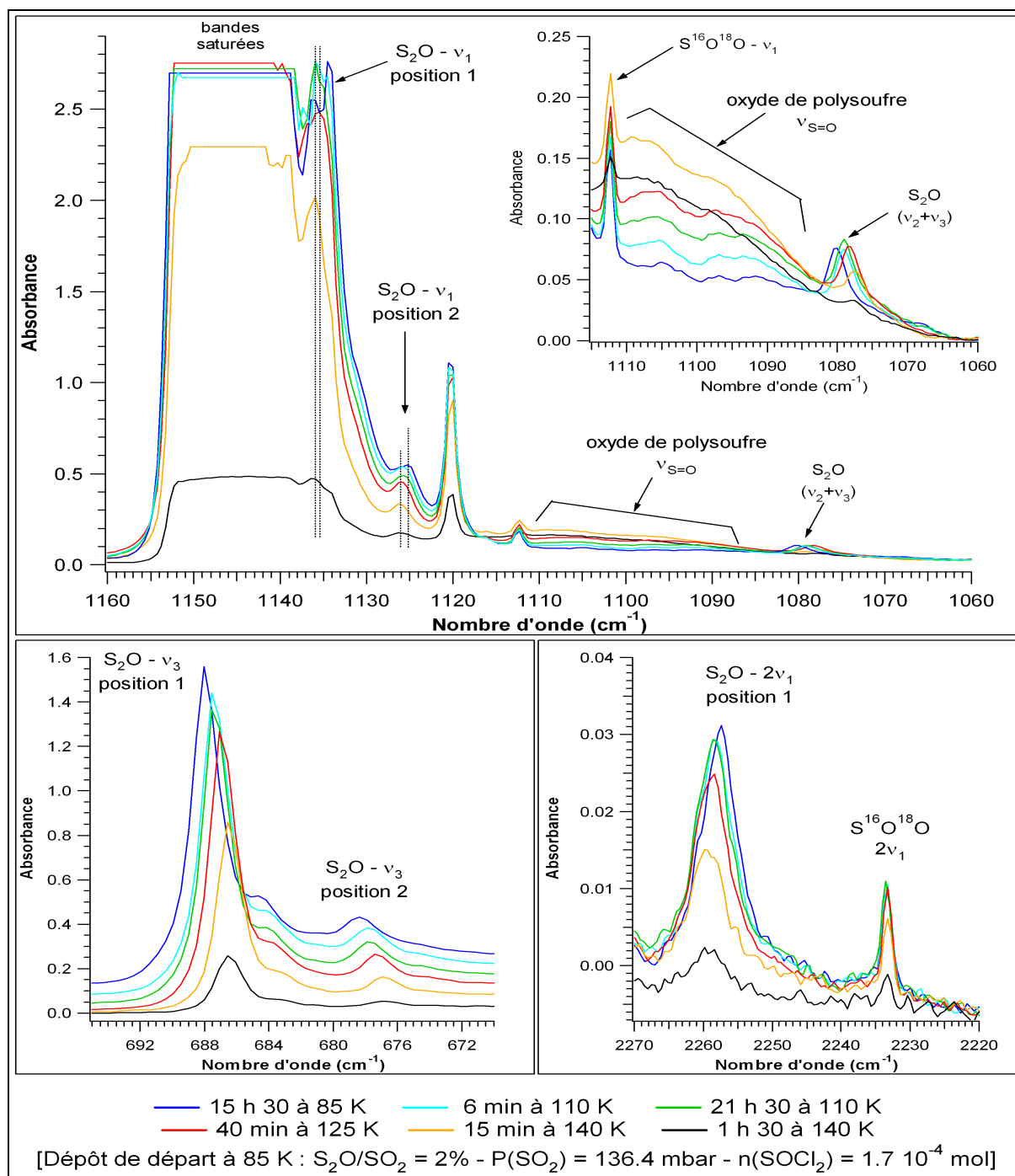


Figure IV-45 : Evolution d'un dépôt de S_2O à 2 % en matrice de SO_2 en fonction de l'élévation de température entre 85 et 140 K

A partir de 150 K, le polymère commence à perdre ses fonctions chimiques. Cela se vérifie avec la diminution progressive de la bande de l'oxyde en fonction de la température.

De plus, à 150 K, on distingue très faiblement la bande du polymère située vers 759 cm^{-1} . Avec l'élévation de la température, elle diminue en intensité, se décale vers des nombres d'onde plus faibles (756 cm^{-1} à 200 K), puis disparaît.

Les bandes de l'oxyde de polysoufre située en dessous de 500 cm^{-1} se distinguent à peine à 140 K et se situent approximativement et respectivement à 408, 435 et 485 cm^{-1} . Avec l'élévation de température, les spectres sont de plus en plus bruités, mais elles semblent persister.

En fin de manipulation, lorsque à température ambiante, la fenêtre de dépôt est retirée du porte échantillon, sa surface est recouverte par un film mince jaune transparent.

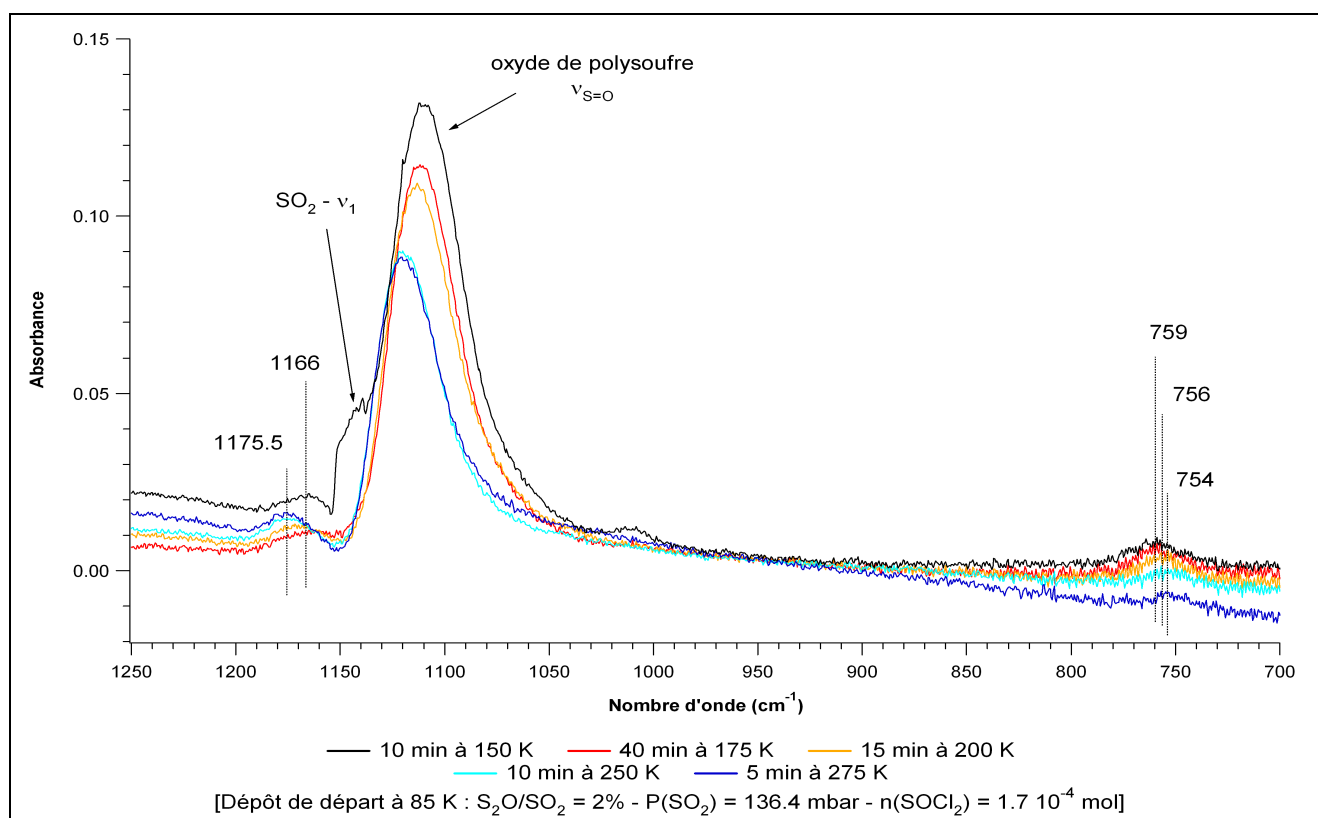


Figure IV-46 : Evolution d'un dépôt de S_2O à 2 % en matrice de SO_2 en fonction de l'élévation de température entre 150 et 275 K

- Polymérisation par irradiation puis chauffage

- Irradiation à 85 K (figure IV-47)

Les échantillons à 10 % de S₂O en matrice de SO₂ sont eux aussi stables lorsqu'ils sont laissés une quinzaine d'heures à 85 K. Mais il suffit de quelques minutes d'irradiation à 85 K pour initier la polymérisation de S₂O.

Ainsi, au bout d'un quart d'heure d'irradiation à 85 K avec la lampe à arc à xénon, on note une importante diminution des bandes de S₂O. Contrairement à l'effet de l'élévation de température entre 85 et 110 K, cette diminution significative touche essentiellement les bandes du second type, celles qui correspondent peut-être aux dimères de S₂O. Dans le même temps, apparaît très nettement la bande $\nu_{S=O}$ du polymère à 1105.5 cm⁻¹. Trois autres bandes du polysuloxyde se situent plus faiblement vers 412, 747 et 1165 cm⁻¹ et une bande large s'étale autour de 630 cm⁻¹. Cette dernière n'apparaît distinctement que lorsque l'on soustrait le spectre initial du spectre obtenu après irradiation. En effet, cette bande se situe au même endroit que des bandes de combinaison du mode ν_2 de SO₂ avec ses modes de phonons et étant donnée sa faible intensité et son étalement, elle est difficile à bien distinguer sans cette soustraction. De plus, comme dans le cas du dépôt « direct » sans matrice, les intensités relatives des bandes situées à 630 et 747 cm⁻¹ varient légèrement et aléatoirement d'un échantillon à l'autre.

Tout le long des six heures d'irradiation auxquelles ont été soumis les échantillons, les bandes du polymère continuent à se renforcer pendant que celles de S₂O poursuivent leur diminution. Seulement, la cinétique ralentit petit à petit et atteint un seuil au bout de quatre heures d'irradiation et si après irradiation, on laisse l'échantillon plus de 15 heures à 85 K, le « nouveau » dépôt est stable et son spectre ne subit aucune modification.

La polymérisation induit le jaunissement progressif de la zone irradiée de l'échantillon (photo IV-51). Dans ce cas de dépôt en matrice de SO₂, c'est toute la partie irradiée qui jaunit en même temps et progressivement, mais de petites veinules se distinguent à peine à la surface et rappellent les petites plaques qui composaient le dépôt épais constitué d'un mélange de S₂O (33 %) et SO₂ (67 %) et irradié à 110 K.

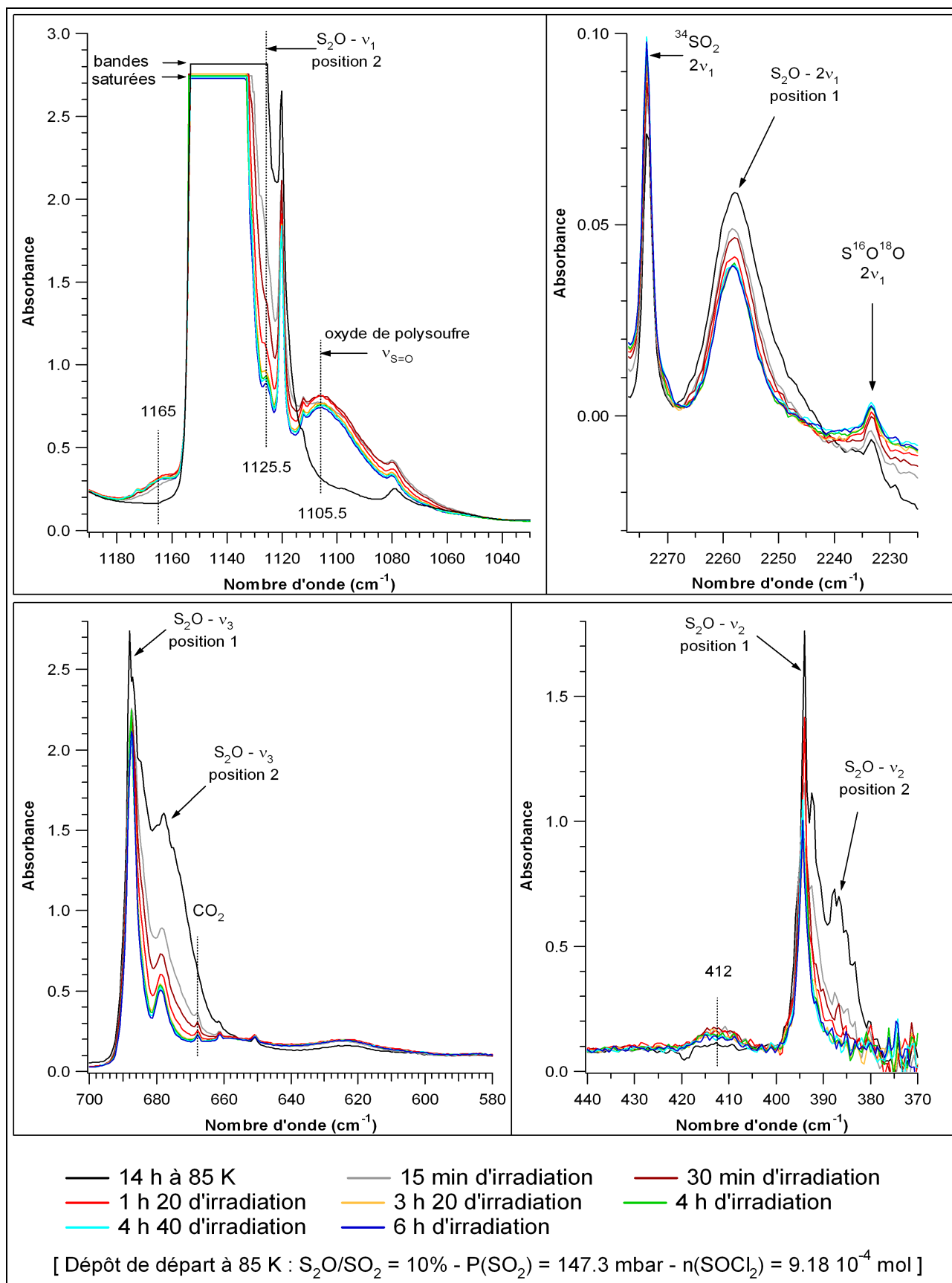


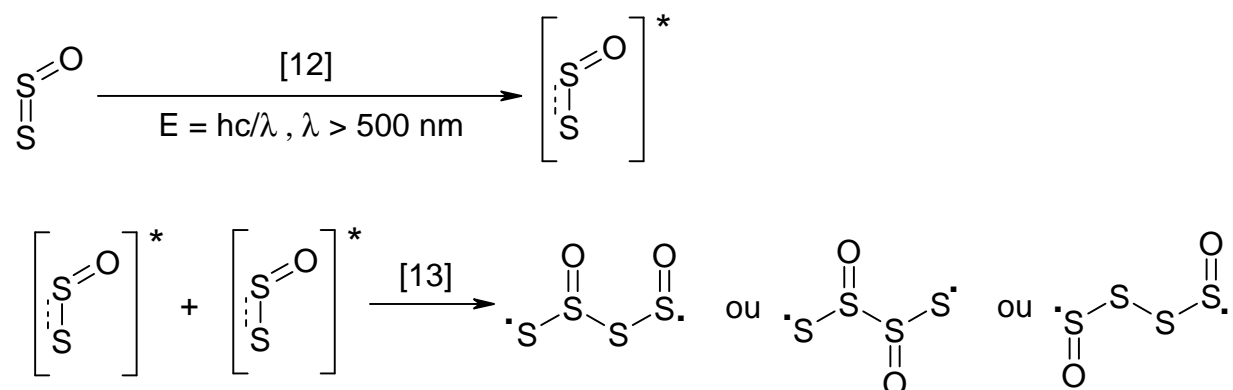
Figure IV-47 : Irradiation à 85 K d'un échantillon contenant ~10 % de S_2O en matrice de SO_2

Afin de déterminer l'importance des Ultra-Violets et leur éventuel effet sur S_2O et sa polymérisation, nous avons irradié l'un des échantillons en plaçant un filtre passe haut devant le faisceau de la lampe à xénon. La longueur d'onde de coupure du filtre utilisé se situe à 500 nm, ainsi seules les longueurs d'onde supérieures à cette dernière irradiaient l'échantillon, les UV notamment étaient supprimés. L'irradiation avec filtre a été effectuée dans les mêmes conditions que l'irradiation avec tout le spectre de la lampe et sur la même durée, et l'on constate qu'elle a exactement le même effet sur l'échantillon. La polymérisation s'amorce et se poursuit dans les mêmes temps d'exposition, les mêmes bandes apparaissent et les mêmes diminuent et l'échantillon jaunit de la même façon. Cela prouve que les UV de la lampe à xénon utilisée, qui sont légèrement supérieurs en intensité aux UV solaires qui irradiant la surface de Io (figure IV-4), n'agissent pas sur la polymérisation radicalaire de S_2O et n'ont aucune influence sur le processus. Les longueurs d'onde actives se situent uniquement au-dessus de 500 nm.

De plus, cela confirme l'hypothèse selon laquelle le processus est amorcé par l'excitation de la liaison π de la double liaison $S=S$ de la molécule S_2O et non par la dissociation complète de cette double liaison ou de la liaison $S=O$.

En effet, l'enthalpie molaire de dissociation des liaisons de type $S=S$ est en moyenne de l'ordre de 425 kJ/mol, celle des fonctions oxydes $S=O$ est de l'ordre de 525 kJ/mol, celle des liaisons simples $S-S$ est de l'ordre de 225 kJ/mol et celle des liaisons simples $S-O$ est de l'ordre de 265 kJ/mol (données provenant des Ressources Pédagogiques UJF – site internet). Ces valeurs ne sont que des moyennes, elles peuvent légèrement varier d'une molécule à l'autre, mais ce sont les ordres de grandeur des énergies qui nous intéressent. Ainsi, ces valeurs impliquent que pour couper une liaison $S=S$, il faut une énergie d'au moins $7.06 \cdot 10^{-19}$ J qui correspond à une longueur d'onde située dans l'UV à 282 nm, alors qu'une simple liaison $S-S$ sera sensible à une longueur d'onde de l'ordre de 532 nm. De la même façon, la rupture totale d'une liaison double $S=O$ nécessitera des longueurs d'onde de l'ordre de 228 nm et la liaison simple $S-O$ requerra une longueur d'onde de l'ordre de 452 nm. Puisque les longueurs d'onde agissant sur S_2O et sa polymérisation se situent exclusivement au-dessus de 500 nm, ces calculs impliquent que les liaisons oxydes n'ont probablement pas un rôle amorceur dans le mécanisme de polymérisation. De plus, ils confirment la polymérisation par mécanisme radicalaire car ils indiquent qu'au niveau des doubles liaisons $S=S$, l'irradiation appliquée avec la lampe à xénon (avec ou sans filtre) ne touche directement que la liaison π (réaction [12]). L'excitation des électrons π de la liaison $S=S$ permet aux

molécules de s'additionner en formant des chaînes radicalaires de plus en plus longues (réaction [13]).



Si elles ne s'additionnent pas entre elles, certaines chaînes radicalaires formées ainsi que certaines molécules excitées peuvent ensuite s'additionner à d'autres molécules S₂O présentes dans le milieu, soit en « attaquant » la liaison S=S, soit moins probablement la liaison S=O. Ce dernier cas expliquerait la formation de groupements oxydes S-O-S dans le polymère (bande IR à 747 cm⁻¹).

- Chauffage jusqu'à 110 K puis irradiation à 110 K :

Le chauffage jusqu'à 110 K des échantillons précédemment irradiés n'induit que peu de changements (figure IV-49). La bande ν_{S=O} du polymère augmente très légèrement, pendant que les bandes de type 1 de S₂O diminuent faiblement. De plus, toutes les bandes de S₂O se décalent légèrement de 0.5 à 1.5 cm⁻¹ (tableau IV-48).

| Attributions | | 110 K - S ₂ O en matrice de SO ₂ après irradiation à 85 K |
|---|------------------|--|
| S ₂ O - 2ν ₁ | position 1 | 2259.3 |
| S ₂ O - ν ₂ +ν ₃ | position 1 | 1078.8 |
| S ₂ O - ν ₁ | position 1 | bande saturée |
| | position 2 | 1126.3 |
| polysulfoxyde | | 1165 |
| polysulfoxyde | ν _{S=O} | 1105.5 |
| polysulfoxyde | | 747 |
| S ₂ O - ν ₃ | position 1 | 687 |
| | position 2 | 677.9 |
| polysulfoxyde | | ~630 |
| polysulfoxyde | | ~412 |
| S ₂ O - ν ₂ | position 1 | 393.5 |

Tableau IV-48 : Position de bandes de S₂O et de l'oxyde de polysoufre (ou polysulfoxyde) à 110 K après irradiation à 85 K

L'irradiation de l'échantillon à 110 K pendant 1h30, fait encore diminuer les bandes de S_2O , cette fois-ci principalement les bandes en position 1 (figure IV-49), mais il est difficile dans ce cas, de séparer l'effet de l'irradiation de celui du chauffage à 110 K. L'effet combiné des deux est quoiqu'il en soit, minime comparé à celui qu'a eu l'irradiation de l'échantillon à 85 K pendant 6 heures.

- Chauffage au-delà de 110 K

Les échantillons sont par la suite chauffés graduellement jusqu'au retour à la température ambiante. Les bandes de S_2O continuent à diminuer progressivement, jusqu'à 150 K, où là, la diminution de l'intensité des bandes du monoxyde de disoufre devient très importante (figure IV-49). Cette chute s'accompagne de l'évaporation d'une très grande quantité de SO_2 et du renforcement net de la bande située auparavant à 747 cm^{-1} qui se décale à 757.5 cm^{-1} .

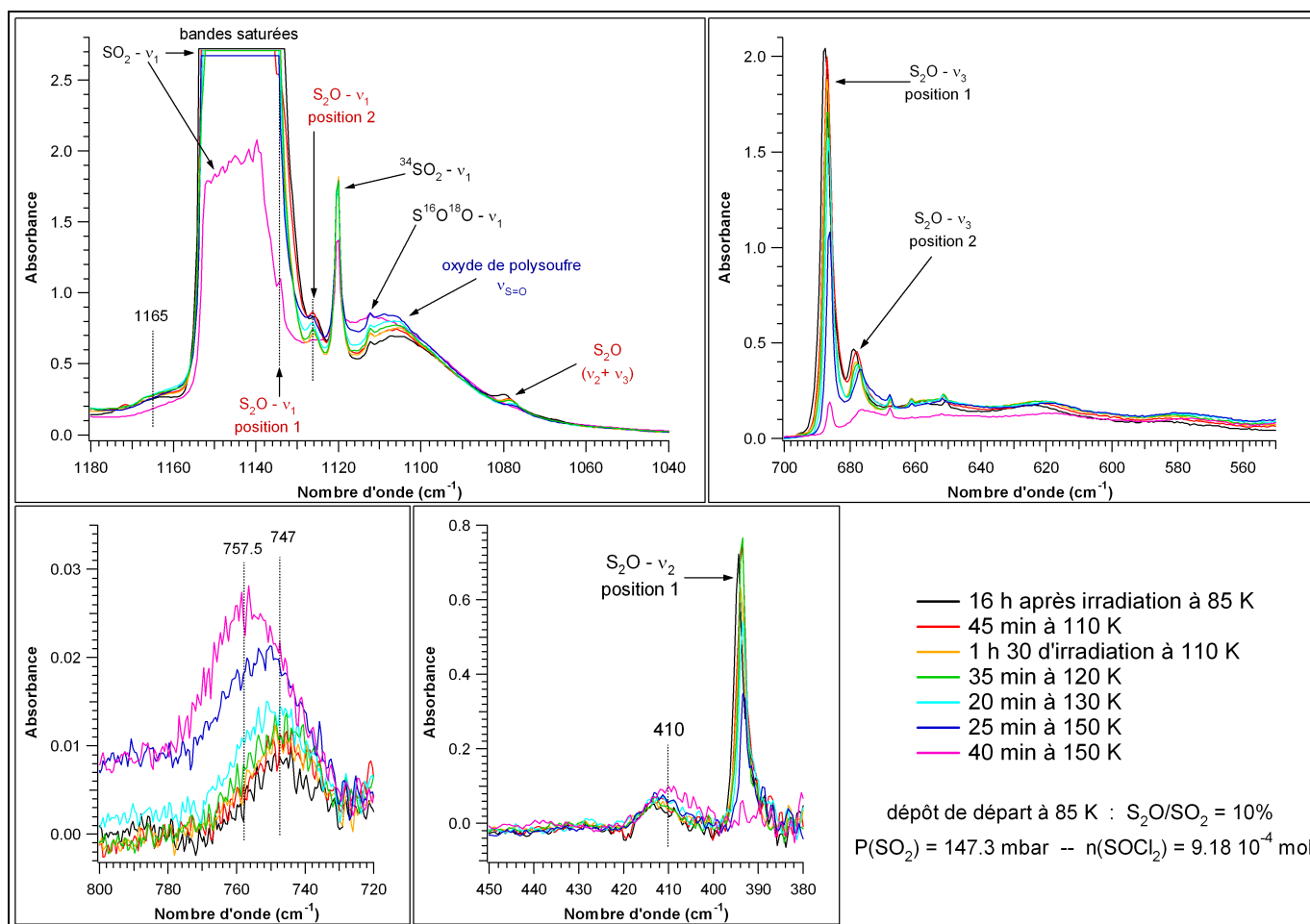


Figure IV-49 : Evolution des spectres d'un échantillon irradié à 85 K, en fonction de l'élévation de température et d'une seconde irradiation à 110 K

A 175 K, S_2O disparaît entièrement, SO_2 ne subsiste que très faiblement et le spectre IR de l'échantillon se retrouve dominé par des bandes IR du polymère et principalement par la vibration de ses groupement oxydes $S=O$ à 1114 cm^{-1} (figure IV-50). Ses autres bandes se situent respectivement vers 407, 440, 570, 630, 759 et 1158.5 cm^{-1} . A 250 K, la bande à 407 cm^{-1} et celle s'étalant autour de 630 cm^{-1} disparaissent, la bande $\nu_{S=O}$ diminue nettement, alors qu'une bande située vers 490 cm^{-1} devient nette (figure IV-50).

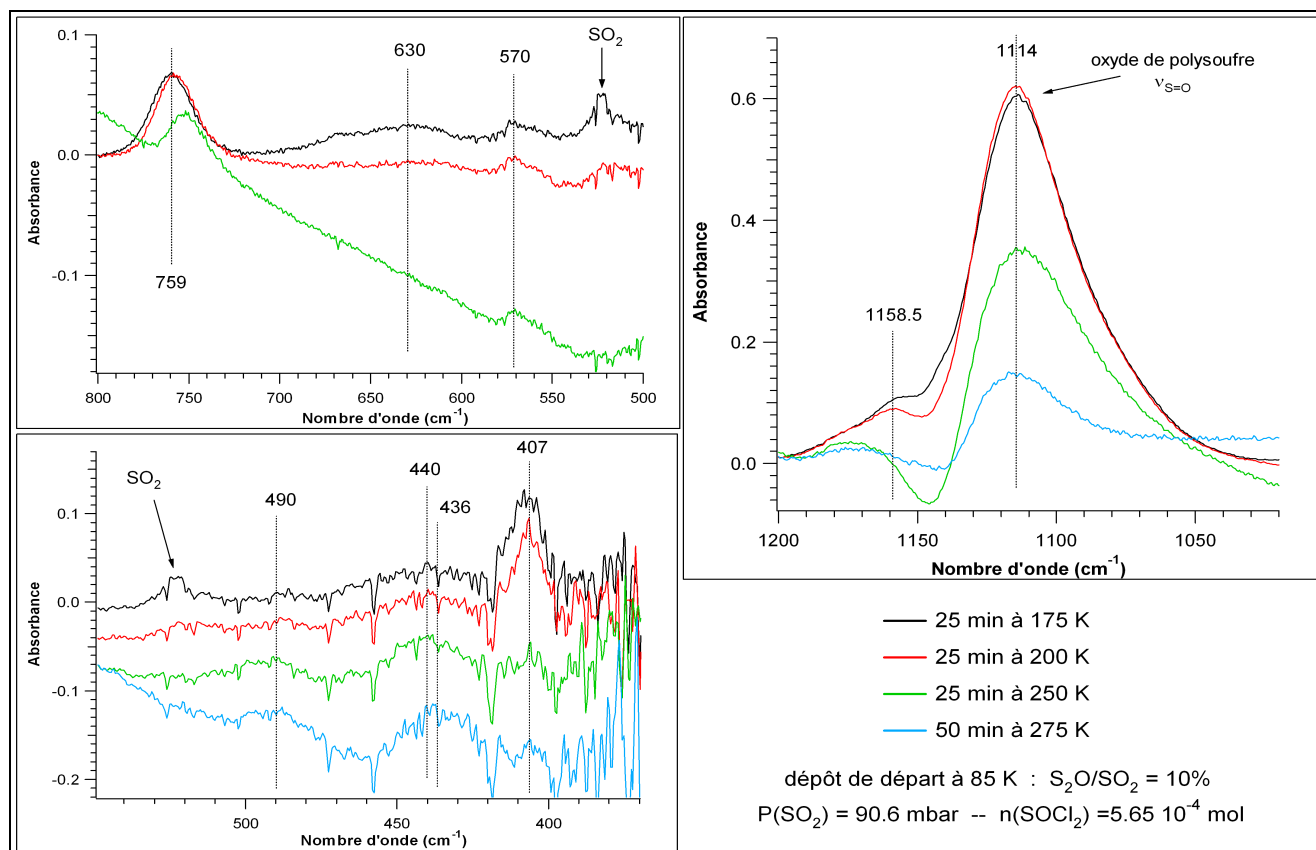


Figure IV-50 : Evolution d'un échantillon auparavant irradié à 85 K entre 175 et 275 K

Au fur et à mesure du chauffage, le dépôt apparaît de plus en plus jaune, puis jaune-vert à 175 K, jaune pâle à 200 K, et enfin presque blanc à 250 K (figure IV-51). Lorsqu'en fin de manipulation, la fenêtre de dépôt est retirée à température ambiante, à sa surface ne reste plus qu'un film mince jaune. Le film n'est pas homogène, des veinules apparaissent sur toute sa surface et séparent ainsi le film en plusieurs petites zones adjacentes jaunes.

Nous avons mesuré en transmission et dans la gamme du visible et proche UV (300-900 nm), le spectre des films jaunes qui persistent à la fin de ces manipulations et nous obtenons le même type de spectre que ceux mesurés à la fin des expériences réalisées avec

des dépôts de S_2O et SO_2 sans matrice (voir figure IV-38, page 134). Le maximum secondaire à 380 nm et le minimum d'absorption qui apparaît à 350 nm, sont simplement moins accentués. Nous aboutissons donc, là aussi, à du polymère de soufre, peut-être mélangé à du soufre orthorhombique S_8 .

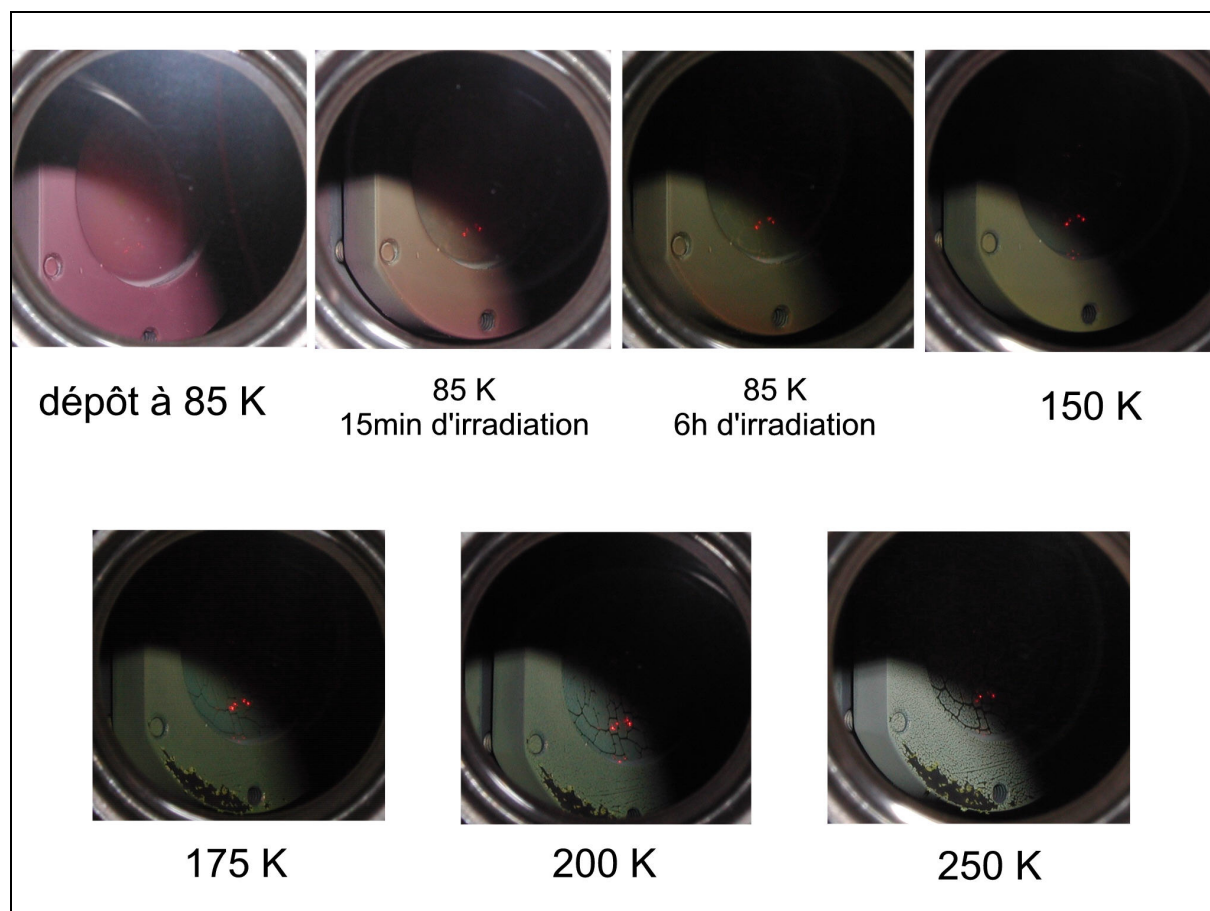


Figure IV-51 : Photos montrant l'évolution d'un dépôt de S_2O en matrice de SO_2 ($S_2O/SO_2 \sim 10\%$) en fonction de l'irradiation UV-visible et de l'élévation de température

d- Synthèse des résultats et discussion :

- **Chimie du monoxyde de disoufre et de son polymère**

Les expériences que nous avons menées montrent que, dans des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation UV-visible reproduisant celles qui prévalent à la surface de Io, la condensation du monoxyde de disoufre met en jeu quatre espèces principales : S_2O , SO_2 , des oxydes de polysoufre, et le soufre sous quatre formes

allotropiques (S_3/S_4 , polymère de soufre et soufre orthorhombique S_8).

La dismutation d'une partie des molécules de S_2O en phase gazeuse, juste après synthèse, produit du soufre et du dioxyde de soufre. Une grande partie de ce soufre se condense à la sortie du réacteur, à des températures variant entre 25 et 140 °C (298 - 403 K). Le soufre qui se forme dans ces conditions est principalement constitué de soufre orthorhombique S_8 et de polymère de soufre. Toutefois, une petite partie du soufre produit reste en phase gazeuse sous forme de petites molécules S_3 et S_4 et se condense avec le gaz d'oxydes de soufre, sur le piège froid porté à 85 K. Les quantités de S_3 et S_4 se retrouvant ainsi dans le dépôt, sont extrêmement faibles et même négligeables comparées aux quantités d'oxydes de soufre, mais elles sont suffisantes pour être très probablement responsables de la couleur rouge à rouge sombre observée pour la plupart des dépôts réalisés.

Lorsque le gaz contenant principalement S_2O et SO_2 en des proportions variables arrive sur une surface dont la température varie entre 85 et 110 K et s'y condense, plusieurs facteurs initient rapidement la polymérisation de S_2O et sa transformation progressive et plus ou moins partielle en oxydes de polysoufre. Pour cela, il suffit d'une légère augmentation de la température, d'une irradiation dans la gamme du visible équivalente en puissance à celle du soleil sur la surface de Io, ou simplement, d'une condensation sur une surface présentant un premier dépôt ayant déjà subi un début de polymérisation et qui donc, contient des radicaux. Quel que soit le mode de formation des radicaux et d'initiation du processus, cela conduit toujours à une polymérisation de S_2O et la formation du même type d'oxyde de polysoufre.

Rigoureusement, le terme de « polymère » est légèrement abusif pour parler de l'oxyde de polysoufre résultant de la transformation de S_2O en phase solide. Ce n'est pas un polymère où le même motif se répète de façon symétrique. Il semble d'après les expériences menées et les spectres IR obtenus, que ce soit plutôt des cycles ou des chaînes soufrés (ou un mélange des deux) dont la taille augmente au cours de l'avancement de la réaction. Ces macro-cycles ou longues chaînes sont constitués principalement d'atomes de soufre et de façon assez aléatoire, peuvent s'intercaler des atomes d'oxygène qui forment des fonctions oxydes de type S-O-S, ou peuvent se greffer des fonctions oxydes S=O ou sulfures S=S sur le squelette principal (figure IV-52). Malgré tout, la réaction de polymérisation radicalaire doit préférentiellement former des « segments » de type (1) ou (2) (figure IV-52). En effet, la rupture homolytique de la liaison π de la double liaison S=S de S_2O est le mécanisme présentant la barrière énergétique la plus faible et c'est le seul qui puisse être induit par irradiation dans une gamme de longueurs d'onde supérieures à 500 nm. Etant donné que

toutes les manipulations mènent au même type d'oxyde de polysoufre indépendamment du mode d'initiation de la polymérisation, cela implique que très probablement, dans tous les cas, les radicaux se forment préférentiellement au niveau des atomes de soufre et la double liaison S=O n'est pas directement impliquée dans le mécanisme d'addition (réaction [13]).

Lorsque le processus de polymérisation est terminé, que toutes les molécules de monoxyde de disoufre disponibles et accessibles sont consommées et que les macro-cycles ou chaînes ont fini de croître, l'oxyde de polysoufre ainsi obtenu est stable à basse température, entre 85 et ~150 K. Dès que la température dépasse 150 K, il commence à perdre progressivement ses fonctions chimiques et se transforme graduellement en polymère de soufre.

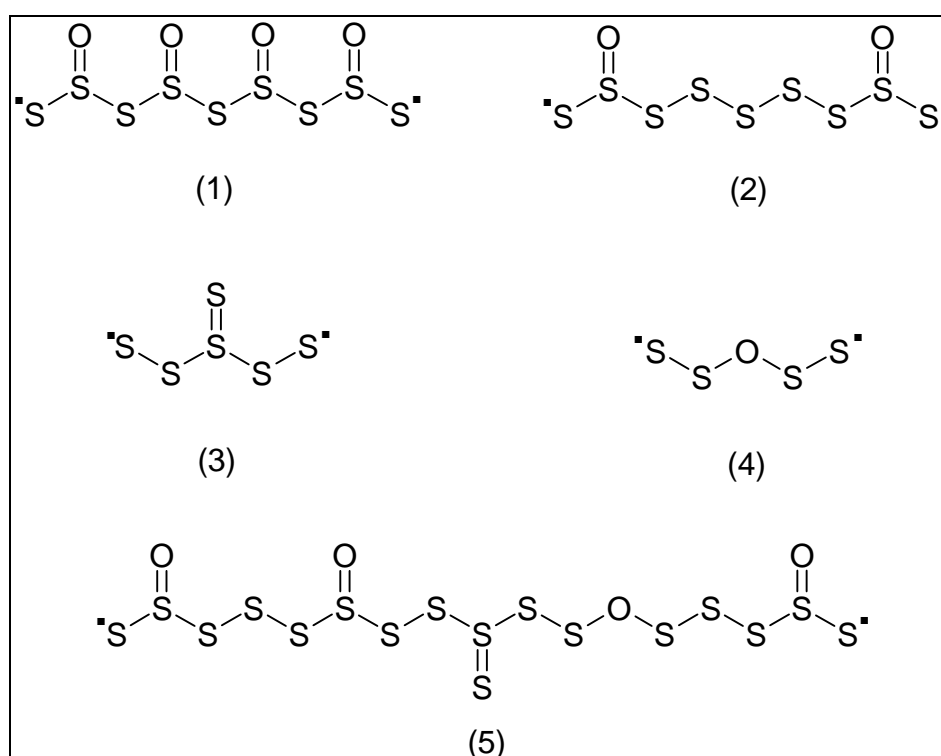


Figure IV-52 : Exemples de segments de chaînes d'oxyde de polysoufre

Les expériences menées montrent qu'entre 85 et 130 K, malgré chauffage et irradiation, il peut y avoir coexistence plus ou moins durable entre le monoxyde de disoufre et son polymère. Ceci se produit tout particulièrement lorsque S₂O est dilué dans une matrice de SO₂. En effet, dans ce cas, lorsque le taux de S₂O dans le gaz de SO₂ est inférieur ou égal à 10 %, à l'état condensé, les molécules de monoxyde de disoufre occupent deux types différents de sites dans la matrice : des sites de monomères et de très probables sites de

dimères. Ce sont ces derniers qui sont exclusivement touchés par une irradiation UV-visible entre 85 et 110 K. Le chauffage entre 85 et 110 K par contre, va préférentiellement toucher les monomères.

D'autre part, si à la sortie du réacteur, le gaz d'oxydes de soufre (SO_2 et S_2O) rencontre une surface portée à 130 K, SO_2 ne s'y condense quasiment pas, par contre S_2O s'y dépose et s'y transforme immédiatement et presque entièrement en oxyde de polysoufre. Cela prouve que le monoxyde de disoufre est moins volatil que SO_2 et c'est la seule façon d'obtenir un condensat quasiment exempt de dioxyde de soufre malgré la dismutation gazeuse de S_2O .

- **Chimie de S_2O et de son polymère sur Io ?**

Grâce aux résultats de nos expériences, il est possible maintenant d'imaginer ce qui peut se passer et ne peut pas se passer à la surface de Io.

Ainsi, si l'on remplace le réacteur synthétisant S_2O par un volcan de Io libérant $\text{SO}/\text{S}_2\text{O}$, et la fenêtre de dépôt à basse température par la surface froide de Io, on peut dire que la seule condition pour que S_2O se retrouve condensé à la surface est qu'il soit rapidement happé par la surface froide avant sa dismutation gazeuse. Cette condition est principalement liée aux caractéristiques éruptives du volcan et au mode d'éjection et de refroidissement des gaz qui en découle. Cela signifie que, même si tous les volcans éjectent du S_2O gazeux, tous ne vont pas forcément former un condensat de S_2O ou d'oxyde de polysoufre sur la surface les environnant.

Le monoxyde de disoufre, peut être piégé par une surface dont la température varie entre ~125 et 150 K, ce qui n'est pas le cas de SO_2 . Cependant, à cette température, S_2O polymérise immédiatement et forme ainsi de l'oxyde de polysoufre jaune exempt de SO_2 . C'est le seul cas où le dépôt formé est pur ou presque. Mais, cela ne peut concerner que des zones très localisées autour des points chauds. En revanche, il n'est pas nécessaire que le point chaud concerné soit continuellement en activité ; le polymère est stable à ces températures et peut résulter d'une activité volcanique antérieure. La seule condition pour pouvoir détecter ce type de dépôt (mis à part la haute résolution spatiale des instruments), est que la surface sur laquelle il s'est condensé garde une température moyennement élevée, c'est à dire entre 125 et ~200 K. En effet, si la température chute vers 110 K ou même plus bas, du dioxyde de soufre atmosphérique pourra s'y condenser et recouvrir le dépôt de polymère. Ainsi, suivant l'importance de la couche de givre de SO_2 qui se sera déposée, le polymère sera

plus ou moins occulté aux observations. Par ailleurs, on sait qu'à température élevée l'oxyde de polysoufre perd progressivement ses fonctions oxydes. Ainsi, si la surface où il s'est déposé se réchauffe au delà de 200 K, le dépôt se transformera irréversiblement en dépôt de polymère de soufre (pas de signature IR, mais signature dans le visible et le proche UV).

Si le monoxyde de disoufre gazeux est piégé par une surface dont la température varie entre 85 et 110 K, il a toutes les chances de se retrouver dilué dans une matrice de SO₂. En effet, S₂O et SO₂ sont éjectés en même temps par les volcans, mais les quantités de SO₂ sont nettement plus importantes que celles de S₂O quel que soit le type de volcan considéré.

Par ailleurs, le cycle diurne/nocturne fait constamment passer la surface de 85 à 110 à 85 K, et le jour, la surface – du moins, aux faibles et moyenne latitudes – est toujours irradiée par le spectre solaire. Avec ces deux conditions, à moins d'être très fortement dilué dans SO₂ (S₂O/SO₂ < 0.1 %), S₂O n'est pas stable, sa polymérisation est irrémédiable et survient au plus tard dans les heures qui suivent son dépôt. Même si le dépôt en question est constamment alimenté par un volcan, les couches qui s'ajoutent vont de plus en plus rapidement polymériser à cause des chaînes radicalaires déjà présentes dans la couche antérieure et qui initient vite l'addition des molécules fraîchement déposées.

Par ailleurs, dès qu'il y a polymérisation, le condensat vire aux teintes jaunes et ceux même s'il contient encore d'importantes quantités de S₂O non transformé.

De plus, on sait que pour nos manipulations un mélange de ~2% de S₂O dans SO₂ est blanc. Même si l'on ne connaît pas sa teneur exacte en S₃ et S₄, d'après nos spectres IR et le soufre formé dans le réacteur, on peut dire que ces dépôts contenaient sûrement moins de ~0.1 % de S₃ et S₄. Or, grâce à la modélisation thermochimique des volcans, on sait que ces derniers libèrent, au plus, autant de S₃ et S₄ que de S₂O, mais sous la plupart des conditions ils libèrent moins de S₃ et S₄ que de S₂O. Par conséquent, un dépôt formé sur Io avec moins de 0.1 % de S₂O dans SO₂, contiendra au plus 0.1 % de S₃ et S₄ et sera très probablement blanc.

Toutes ces considérations nous poussent donc à penser qu'un dépôt rouge de S₂O n'a quasiment aucune chance d'exister plus de quelques heures voire quelques jours sur Io au niveau des moyennes et faibles latitudes. Ainsi, la couleur rouge que l'on observe sur Io au niveau de plusieurs volcans situés aux faibles et moyennes latitudes et qui perdure pendant plusieurs mois au moins, ne peut que très difficilement être attribuée à la condensation de S₂O.

Cela ne signifie pas pour autant que cette molécule ou son polymère n'existent pas à la surface de Io. Bien au contraire, l'oxyde de polysoufre a de forte chance de se retrouver sur Io, au moins autour de certains points chauds, soit principalement dilué dans SO₂, soit plus

localement, pur. S_2O quant à lui, peut soit coexister en faibles quantités avec son polymère et SO_2 , soit être fortement dilué dans une matrice de givre de SO_2 .

D'autre part, au niveau des pôles du satellite où les variations de température et l'irradiation solaire sont vraisemblablement moins importantes qu'aux plus faibles latitudes, S_2O pourrait être relativement stable et empêché de polymériser. On ne peut donc exclure qu'il soit - avec S_3 et S_4 - responsable de la couleur rouge-brun que l'on observe aux pôles.

- **Comparaisons avec les spectres Infrarouges (NIMS / UKIRT et IRIS)**

Les deux tableaux IV-53 récapitulent l'ensemble des bandes infrarouges que nous avons pu mesurer lors de nos manipulations.

Les bandes de S_2O sont principalement sensibles à son état de mélange avec SO_2 , alors que les positions des bandes du polymère, dont spécialement sa vibration principale $\nu_{S=O}$ et son harmonique $2\nu_{S=O}$, sont sensibles à plusieurs facteurs à la fois et sont ainsi plus difficilement prévisibles et prédictibles. Les tableaux indiquent donc, lorsque c'est possible, les plages de variation des positions respectives des bandes de vibration obtenues pour les deux molécules : S_2O et l'oxyde de polysoufre.

La figure IV-54 montre le décalage qu'il peut y avoir sur la position de la bande $2\nu_{S=O}$ d'un échantillon de polymère à un autre. Les expériences que nous avons menées montrent que ce décalage dépend d'abord de l'état d'avancement de la polymérisation, donc de la structure du polymère, ensuite de son état de mélange avec SO_2 et S_2O et enfin de la température. La position de la bande harmonique $2\nu_{S=O}$ du polymère varie ainsi entre 4.48 et 4.59 μm .

Les seules bandes comprises dans la gamme des spectres de Io mesurés par NIMS/Galileo et UKIRT, sont les bandes $2\nu_1$, $(\nu_1+\nu_2+\nu_3)$ et $3\nu_1$ de S_2O , et la bande $2\nu_1$ de l'oxyde de polysoufre.

Cependant, les bandes $(\nu_1+\nu_2+\nu_3)$ et $3\nu_1$ de S_2O sont d'intensité, respectivement, 20 fois et 100 fois plus faibles que sa bande $2\nu_1$ - dans un spectre de réflectance, ce contraste d'intensité sera néanmoins beaucoup moins marqué. Etant donné que S_2O n'a aucune chance de se retrouver pur à la surface de Io mais plutôt fortement dilué soit dans une matrice de SO_2 , soit dans une matrice de SO_2 et d'oxyde de polysoufre, sa bande $2\nu_1$ est celle qui a le plus de chance d'être détectée.

| | S ₂ O | | | | | |
|--|-----------------------------|--------|--|---------------------------|--|-----------------|
| Attributions | en matrice d'argon (20 K) | | en matrice de SO ₂ (85 - 110 K) | | dépôt "direct" : mélange avec SO ₂ (85 - 110 K) | |
| | cm ⁻¹ | µm | cm ⁻¹ | µm | cm ⁻¹ | µm |
| 3n ₁ | --- | --- | --- | --- | ~3340 - 3343 | ~2.991 - 2.994 |
| 2n ₁ | 2299 | 4.350 | 2257.5 - 2258 | 4.429 - 4.430 | 2241 - 2243.5 | 4.457 - 4.462 |
| n ₁ +n ₂ +n ₃ | --- | --- | --- | --- | 2184 - 2186 | 4.575 - 4.579 |
| n ₁ +n ₃ | --- | --- | --- | --- | 1804 - 1805 | 5.540 - 5.543 |
| n ₁ +n ₂ | --- | --- | --- | --- | 1510 - 1511 | 6.618 - 6.623 |
| n ₁ | 1157 | 8.643 | 1135.2 - 1135.4 | 8.807 - 8.809 | 1126 - 1129 | 8.857 - 8.881 |
| | 1150 | 8.696 | 1125 | 8.889 | | |
| | 1142 | 8.757 | | | | |
| n ₂ +n ₃ | --- | --- | 1079 - 1080 | 9.259 - 9.268 | 1059 - 1062.5 | 9.412 - 9.943 |
| n ₃ | 673 | 14.859 | 687.4 - 688 | 14.535 - 14.548 | 675.5 - 678 | 14.749 - 14.804 |
| | 679 | 14.728 | 683.5 - 684.5 | 14.609 - 14.631 | | |
| | 680.5 | 14.695 | 677.5 - 678.4 | 14.741 - 14.760 | | |
| | 683.5 | 14.631 | | | | |
| n ₂ | ~382 | 26.178 | 393.8 - 394.6 ~387 | 25.342 - 25.394 25.840 | ~385 | ~25.97 |

| Oxydes de polysoufre | | | | | | |
|------------------------|--|--------|--|---------------|------------------------------|-----------------|
| Attributions | en matrice de SO ₂ (85 - 110 K) | | en mélange avec SO ₂ et S ₂ O ou "quasi-pur" | | | |
| | | | 85 - 110 K (mélange) | | 150 - 275 K (polymère final) | |
| | cm ⁻¹ | µm | cm ⁻¹ | µm | cm ⁻¹ | µm |
| 2n ₁ | --- | --- | 2180 - 2200 | 4.545 - 4.587 | 2185 - 2231 | 4.482 - 4.577 |
| n ₁ +n(410) | --- | --- | --- | --- | 1508 | 6,631 |
| | 1165 | 8,584 | ~1168 | ~8.562 | 1158 - 1177 | 8.496 - 8.636 |
| n ₁ | 1105.5 | 9.046 | ~1095 | 9.132 | 1105 - 1122.5 | 9.050 - 8.909 |
| | 747 | 13,387 | 756 | 13,228 | 756 | 13,228 |
| | ~630 | --- | 620 | 16,129 | ~620 | ~16,129 |
| | --- | --- | 570 | 17,544 | 570 - 575 | 15.544 - 17,391 |
| | --- | --- | 502 | 19,920 | --- | --- |
| | --- | --- | 488 | 20,492 | ~486 | 20,576 |
| | --- | --- | 476 | 21,008 | --- | --- |
| | --- | --- | 440 | 22,727 | ~437 | 22,883 |
| | --- | --- | 424 | 23,585 | --- | --- |
| | --- | --- | 411 | 24,331 | ~406 | 24,631 |
| | ~413 | --- | | | | |
| | | | | | | |

Tableaux IV-53 : Récapitulatif en nombre d'onde (cm⁻¹) et en longueur d'onde (µm), des positions des bandes observées pour S₂O et pour l'oxyde de polysoufre

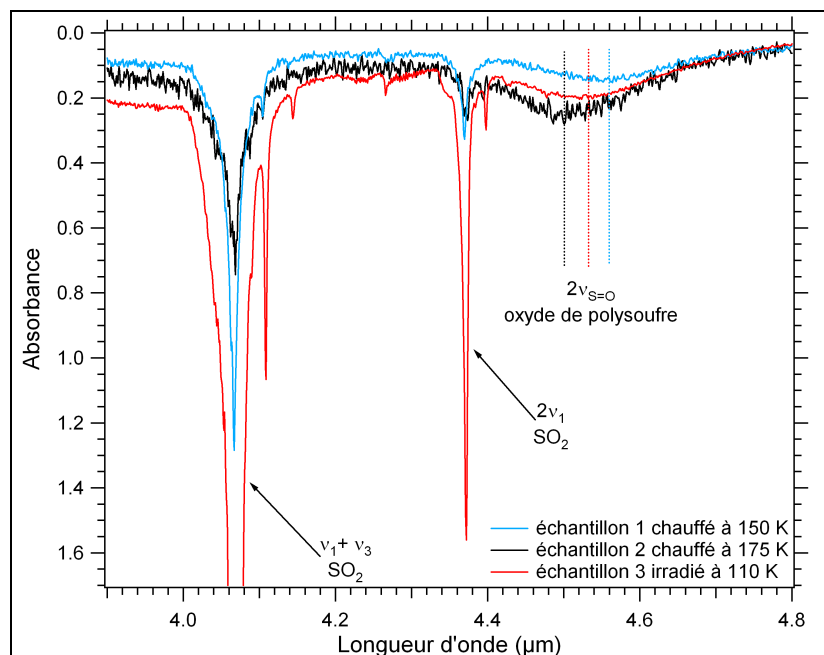


Figure IV-54 : Spectres de laboratoire montrant la variation de position de la bande $2\nu_{S=O}$ du polymère suivant l'échantillon.

- en bleu, un échantillon contenant initialement 44% de S_2O et 56 % de SO_2 et chauffé progressivement jusqu'à 150 K
- en noir, un échantillon contenant initialement 20% de S_2O et 80% de SO_2 et chauffé progressivement jusqu'à 175 K
- en rouge, un échantillon contenant initialement 33% de S_2O et 67% de SO_2 , irradié à 110 K

Néanmoins, d'après nos résultats, la gamme des positions prises par cette bande varie entre 4.429 et 4.462 μm . Cette gamme de valeurs est très proche des bandes $2\nu_1$ des isotopes de SO_2 (4.372 μm pour $^{32}SO_2$, 4.384 μm pour $^{33}SO_2$, 4.398 μm pour $^{34}SO_2$, 4.423 μm pour $^{32}S^{16}O^{17}O$, 4.478 μm pour $^{32}S^{16}O^{18}O$ et 4.510 μm pour $^{34}S^{16}O^{18}O$). Notamment, il y a de fortes chances pour que la bande $2\nu_1$ de S_2O soit occultée par la bande $2\nu_1$ de l'isotope $S^{16}O^{18}O$ étant donné la prédominance de SO_2 sur tous les spectres d'observation disponibles et étant donné les probables faibles quantités de S_2O monomérique à la surface de Io. En effet, sur les spectres NIMS/Galileo, les seuls à avoir enregistré cette gamme spectrale inaccessible depuis le sol, la résolution spatiale de 0.025 μm et le rapport signal/bruit ne permettent pas de clairement résoudre cette bande, surtout si elle est faible et localisée entre les bandes du SO_2 (figure IV-56).

Sur les spectres hémisphériques UKIRT apparaît nettement une bande relativement large centrée autour de 4.64 μm (figure II-5). On retrouve cette bande sur les spectres NIMS (figure IV-55). En effet, si l'on fait une moyenne des spectres pris par l'instrument lors du survol de Io par Galileo pendant l'orbite G2 et correspondant à 750 pixels de la surface (quasiment tout un hémisphère), on voit apparaître sur ce spectre moyen une bande

relativement large entre 4.62 et 4.65 μm (figure IV-55). Il est possible de définir un critère de sélection des pixels basé sur la profondeur de la bande située entre 4.62 et 4.65 μm . En moyennant sur un nombre restreint de pixels présentant une intensité relativement importante pour cette bande, on met mieux en évidence la bande en question et l'on remarque ainsi qu'elle devient de plus en plus marquée à 4.62 μm voire vers 4.61 μm suivant le critère choisi.

De plus, on note la présence sur ces spectres d'une bande à 4.54 μm , dont l'intensité semble invariable quelle que soit la moyenne effectuée.

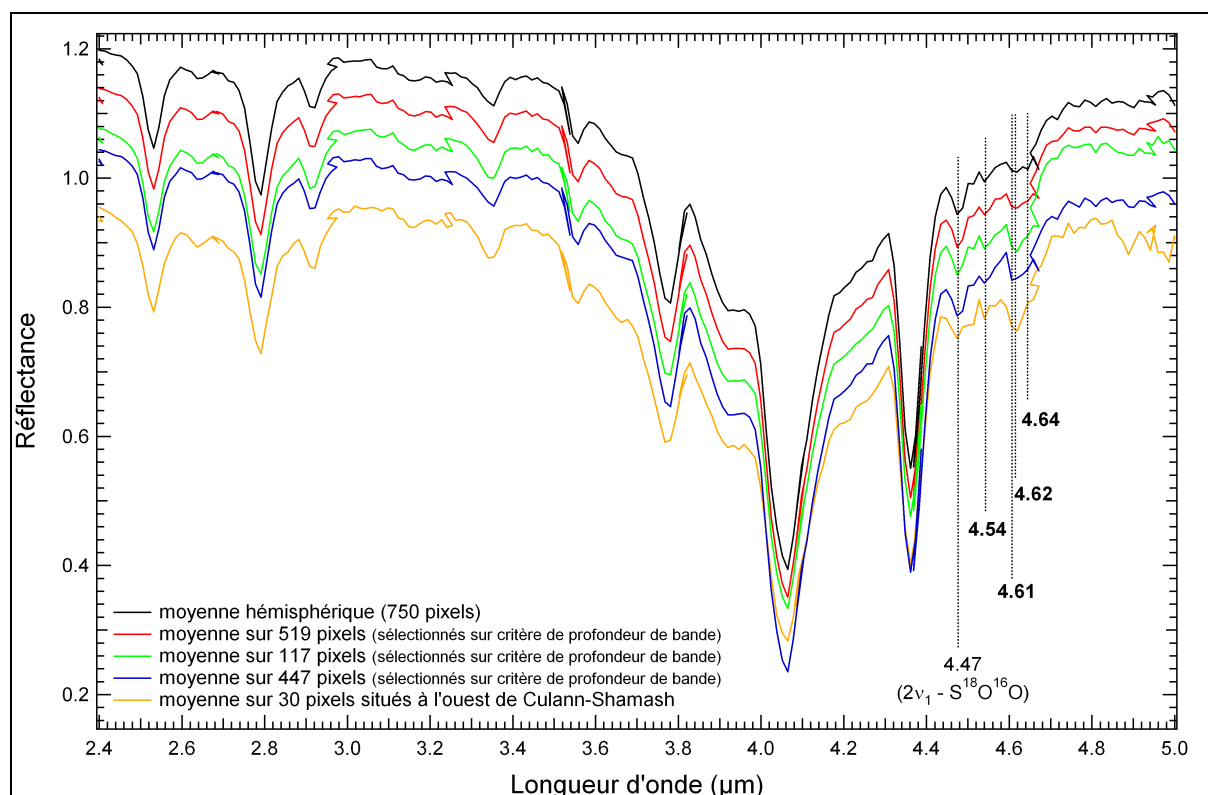


Figure IV-55 : Spectres infrarouges NIMS de Io (orbite G2) moyennés sur un nombre variable de pixels sélectionnés suivant des critères d'intensité de la bande située entre 4.62 et 4.65 μm

Toutefois, ces deux bandes détectées sur les spectres NIMS ne peuvent être attribuées à l'oxyde de polysoufre. En effet, même si la bande située à 4.54 μm a une position qui correspond bien à la gamme de variation des positions de la bande $2\nu_{\text{S=O}}$ de l'oxyde de polysoufre, elle est beaucoup trop fine pour pouvoir correspondre à la bande du polymère (figure IV-56). Quant à la bande située vers 4.61- 4.65 μm , elle est non seulement un peu trop décalée vers les fortes longueurs d'onde, mais sa largeur, bien que relativement importante

comparée à celle de la bande à 4.54 μm , n'est pas suffisante pour correspondre à l'oxyde de polysoufre (figure IV-56).

Néanmoins, si l'on superpose le spectre hémisphérique moyen de Io (NIMS) et un spectre d'oxyde de polysoufre obtenu en laboratoire en mélange avec SO_2 , on se rend compte que la bande très large $2\nu_{\text{S=O}}$ du polymère pourrait peut-être rendre compte de la forme du spectre NIMS au niveau de l'aile de la bande $2\nu_1$ de SO_2 du côté des fortes longueurs d'onde, c'est à dire entre ~ 4.4 et ~ 4.7 μm (figure IV-56). En effet, dans cette zone du spectre, en plus des petites bandes qui apparaissent et dont font partie les bandes à 4.54 et 4.61-4.65 μm , l'aile de la bande $2\nu_1$ de SO_2 apparaît particulièrement large et prononcée sur le spectre NIMS et cela n'est peut-être pas dû au dioxyde de soufre et à ses caractéristiques spectrales.

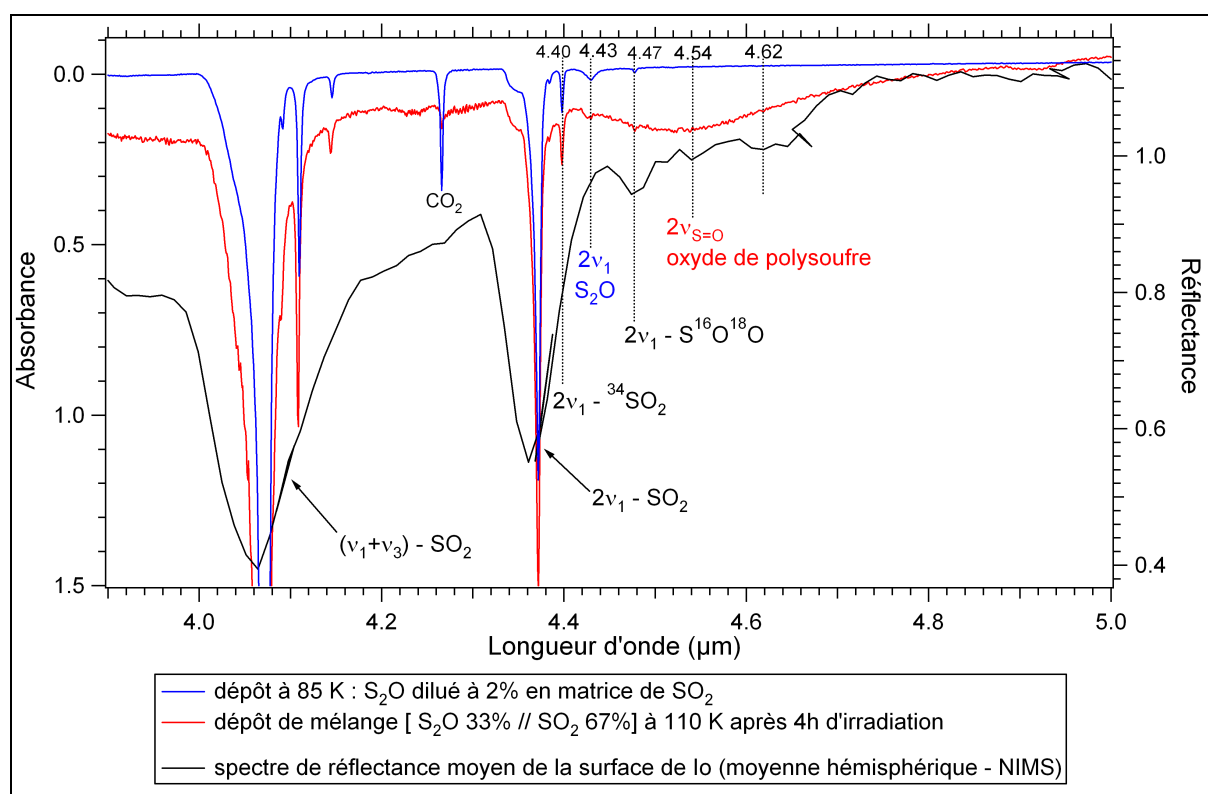


Figure IV-56 : Spectres de laboratoire (mesurés en transmission) comparés au spectre de réflectance moyen de Io mesuré par NIMS

Pour vérifier s'il y a effectivement une bande large et relativement importante qui s'ajoute aux bandes du SO_2 et contribue à l'allure générale du spectre moyen NIMS entre 4.4 et 4.7 μm , il faut utiliser un modèle de réflectance bidirectionnelle qui calculera le transfert radiatif dans une couche de givre de SO_2 et qui fournira un spectre synthétique de dioxyde de

soufre dans la gamme 4 – 5 μm . Ce spectre pourra alors être comparé au spectre moyen NIMS et il sera possible de vérifier si la forme de ce dernier entre ~ 4.4 et ~ 4.7 μm est simplement due à SO_2 et à sa bande $2\nu_1$ ou si SO_2 ne peut seul rendre compte de l'absorption observée ; auquel cas l'oxyde de polysoufre sera un excellent candidat pour l'expliquer. Cependant, actuellement les constantes optiques de SO_2 solide, nécessaires à ce calcul, sont très imprécises au-dessus de 4.4 – 4.5 μm . De nouvelles mesures en laboratoire dans cette gamme spectrale sont donc indispensables pour vérifier la contribution de SO_2 à la forme du spectre moyen NIMS entre 4.4 et 4.7 μm .

Ainsi, pour l'instant nous ne pouvons être catégoriques quant à l'identification de l'oxyde de polysoufre sur les spectres NIMS de Io. Toutefois, les arguments chimiques et physico-chimiques nous poussent à fortement soupçonner la présence d'oxyde de polysoufre et dans une moindre mesure de S_2O , à la surface de Io. Une analyse spectrale approfondie des spectres NIMS et des spectres de SO_2 dans la gamme allant de 4 à 5 μm est donc nécessaire pour trancher la question de la possible identification de l'oxyde de polysoufre à la surface.

Par ailleurs, il se pourrait que l'oxyde de polysoufre contribue aux bandes d'émission observées sur les spectres IRIS/Voyager (figure IV-57) et situées respectivement entre 400 et 500 cm^{-1} , entre 550 et 650 cm^{-1} et à 757 cm^{-1} . Les spectres d'émissivité sont assez délicats à traiter et la comparaison directe avec des spectres de transmission doit être prise avec quelques réserves. Cependant, nous avons indiqué sur la figure IV-57 les bandes IRIS dont la position et les intensités relatives correspondent bien à ce qui a été obtenu en laboratoire pour les bandes fondamentales de l'oxyde de polysoufre (« final ») situées entre 400 et 800 cm^{-1} . Le spectre de laboratoire présenté en figure IV-57 est celui de l'oxyde de polysoufre chauffé à 175 K. Rappelons que les intensités relatives des différentes bandes de l'oxyde de polysoufre dépendent de la structure du polymère obtenu et donc, varient légèrement en fonction de l'échantillon (cela concerne particulièrement les bandes à 756, ~ 620 et ~ 570 cm^{-1}) et suivant la température (à partir de 150 K par exemple, l'oxyde de polysoufre est progressivement réduit, ce qui fait diminuer l'intensité de certaines bandes indépendamment les unes des autres).

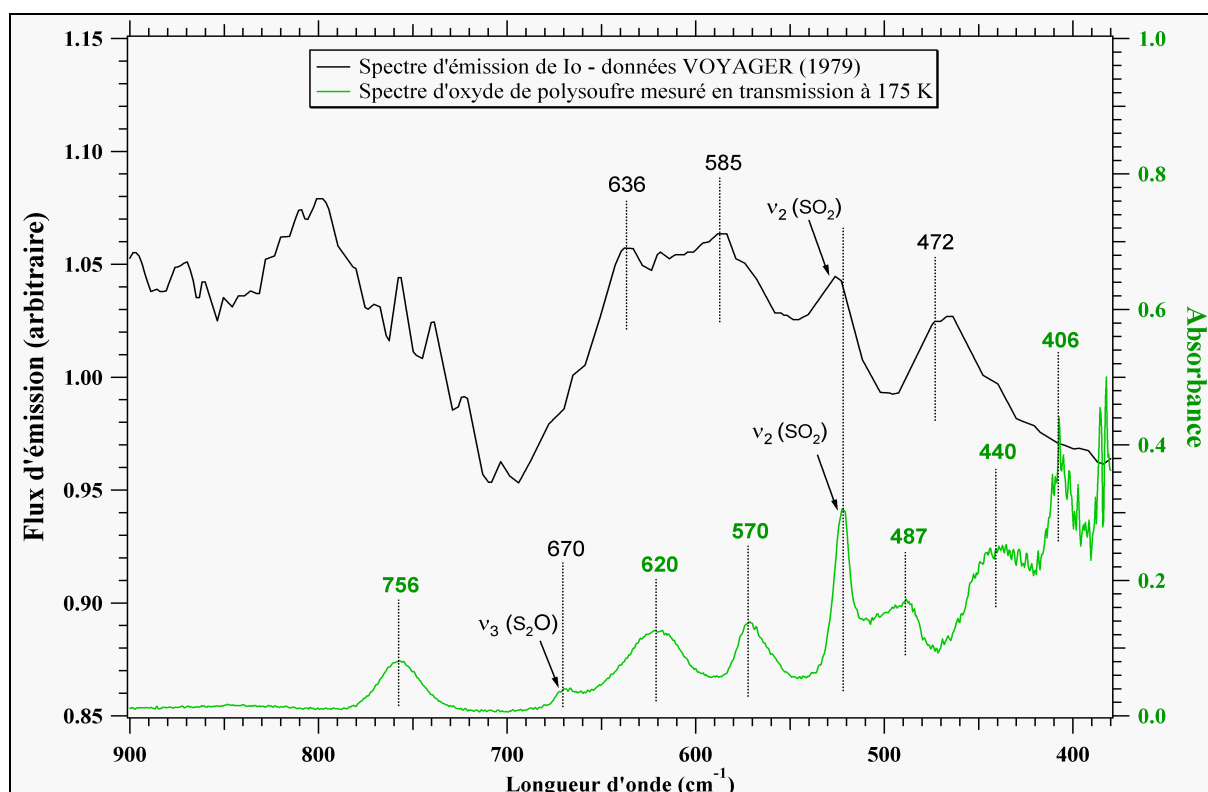


Figure IV-57 : Spectre en émission de la surface de Io (IRIS/Voyager) avec mis en évidence les bandes qui pourraient être attribuées à l'oxyde de polysoufre

- **Soufre et polymère de soufre sur Io : spectres UV-visibles**

D'un point de vue chimique et physico-chimique, le polymère de soufre est très probablement présent à la surface de Io. D'abord, c'est le polymère et non S_8 (phase orthorhombique) qui est préférentiellement formé à basse température à partir de la condensation d'une phase gazeuse de soufre contenant S_2 , S_3 , S_4 et S_5 [Steudel et al. 2003b, Meyer 1968] (tout comme S_2O , ces espèces ne sont pas stables et polymérisent de la même façon et dans les mêmes conditions très probablement). Ensuite, en phase liquide, il coexiste avec d'autres allotropes cyclique ou en chaînes [Steudel 2003a]. Si ce liquide est rapidement refroidi à basse température, comme ce peut être le cas pour les laves sur Io, le mélange se fige et le solide formé contient alors d'importantes quantités de polymère. Enfin, lorsque S_8 ou d'autres allotropes cycliques sont condensés à très basse température puis irradié, les expériences menées jusqu'ici ont montré qu'une partie du soufre se transformait en polymère de soufre [Steudel et al. 1986, 2003a].

Nos expériences nous ont indirectement permis d'obtenir le spectre UV-visible du polymère de soufre qui résulte de la dégradation thermique de l'oxyde de polysoufre (figure

IV-58). Ce spectre fait clairement apparaître un minimum local d'absorption situé vers 350 nm et dont l'intensité peut varier d'un dépôt à l'autre suivant sa teneur en polymère. Grâce aux spectres IR obtenus pour ces mêmes dépôts, on est certain que ce minimum d'absorption n'est pas dû à un résidu de SO_2 ou de fonctions oxydes qui seraient éventuellement restés dans le dépôt. Le minimum d'absorption que nous obtenons vers 350 nm et la bande à 385 nm sont bien des caractéristiques du polymère de soufre.

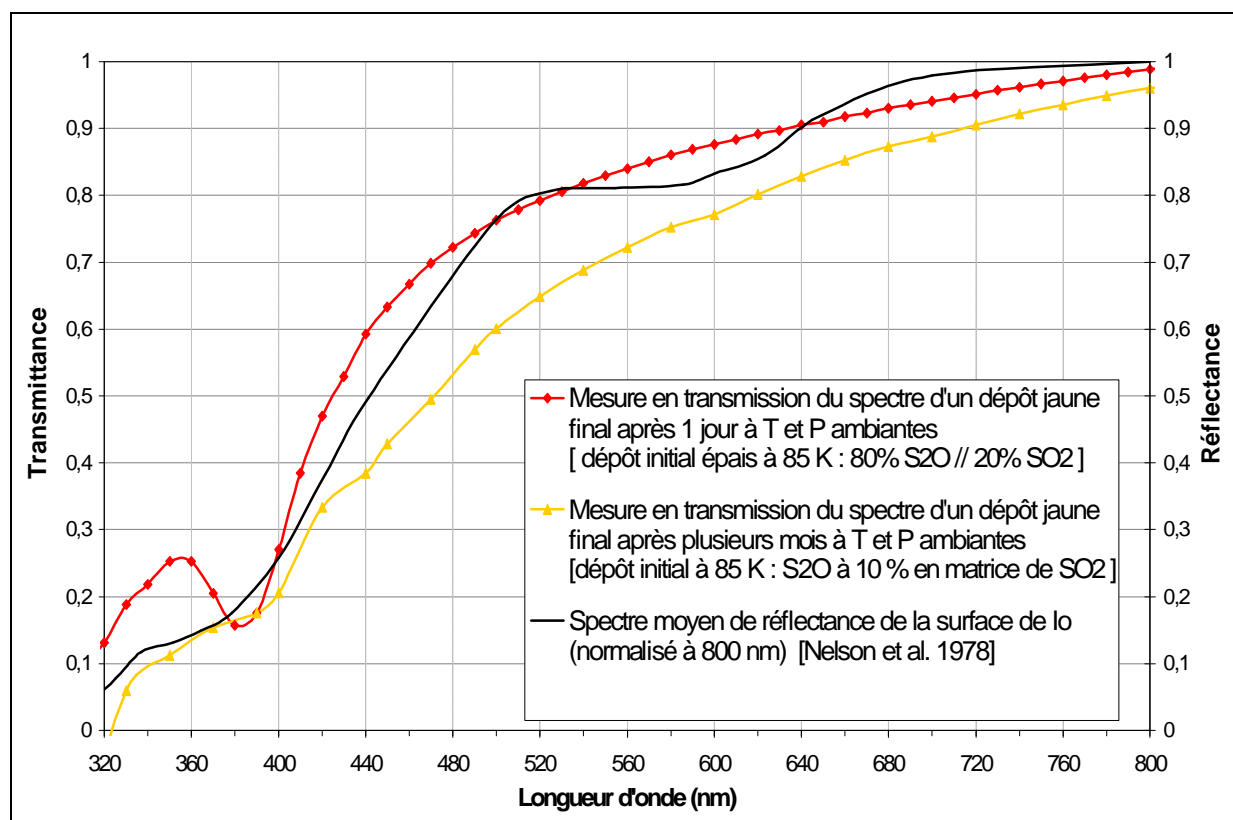


Figure IV-58 : Mesures en transmission des spectres visibles de dépôts jaunes de polymère de soufre obtenus en fin de manipulation à température et pression ambiantes, comparées au spectre de réflectance de I_0

Ces deux caractéristiques du polymère varient légèrement dans nos échantillons et semblent dépendre de l'épaisseur du dépôt et donc de la quantité de polymère observée, et du temps. En effet, le minimum situé vers 350 nm est plus marqué pour les échantillons les plus épais. Ces échantillons résultent des mélanges $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ condensés à 85 K et présentant une forte teneur initiale en S_2O et les échantillons les plus fins (films) résultent des dépôts de S_2O condensé en matrice de SO_2 (dilution à 2 ou 10 %). Par ailleurs, au cours du temps, le minimum situé vers 350 nm s'atténue légèrement et la bande à 385 nm change un peu de forme et semble s'élargir. En réalité, nos échantillons ont été gardés plusieurs mois à température et pression

ambiantes. Dans ces conditions, on sait que le polymère se transforme très progressivement en S_8 (phase orthorhombique), la forme la plus stable du soufre dans les conditions standards [Steudel et al. 2003a]. Cette transformation explique alors les changements observés sur les spectres UV-visibles des échantillons de polymère et indique que les spectres enregistrés plusieurs mois après la fin des expériences réalisées sur S_2O , correspondent à du polymère de soufre mélangé à une petite quantité de soufre S_8 .

Par ailleurs, sur le spectre visible moyen de Io, apparaît une sorte de « plateau » d'absorption autour de 360 nm. Cette caractéristique ne peut être expliquée par du soufre S_8 . Par contre le polymère de soufre pourrait être un très bon candidat. Ainsi, si l'on compare le spectre en réflectance de la surface de Io au spectre de laboratoire obtenu pour un échantillon fin correspondant initialement à un dépôt de S_2O en matrice de SO_2 , irradié à 85 K puis chauffé progressivement jusqu'à température ambiante et gardé plusieurs mois à cette température, on remarque que le spectre de laboratoire reproduit bien la forme du spectre de Io entre 330 et 420 nm (figure IV-58). De plus, il se pourrait aussi que l'ajout de polymère de soufre à du soufre S_8 reproduise mieux la forme de l'aile de la bande d'absorption qui s'étend entre 400 et 500 nm sur les spectres de Io.

En résumé, nos mesures nous incitent à penser que la surface de Io est majoritairement recouverte de SO_2 et d'un mélange de soufre S_8 et de polymère de soufre, auxquels de l'oxyde de polysoufre s'adjoint en plus faibles quantités et peut-être dans des zones plus localisées de la surface.

En s'appuyant sur des mesures de laboratoire des spectres visibles des dépôts rouges et jaunes de S_2O et de son polymère, Hapke [1989] avait élaboré un modèle censé combiner linéairement 10 % de SO_2 , 15 % de S_2O , 50 % d'oxyde de polysoufre et 25 % de basalte et grâce auquel il arrivait à bien reproduire la forme du spectre visible de Io. Cependant, à la lumière des expériences que nous avons effectuées avec des mesures de spectroscopie infrarouge, qui contrairement à la spectroscopie visible permet la caractérisation de molécules et de leurs fonctions chimiques, nous pouvons être sûrs que le spectre attribué par Hapke et al. [1989] à S_2O correspond en fait à un mélange SO_2/S_2O dont la teneur en dioxyde de soufre n'est pas négligeable et peut même être majoritaire. De plus, leur dispositif expérimental était tel que le mélange gazeux se condensait à 77 K juste à la sortie du réacteur. Contrairement au cas de notre dispositif, le soufre qui résulte immanquablement de la dismutation gazeuse de S_2O peut moins facilement se séparer de la phase gazeuse et donc de SO_2/S_2O en se

condensant avant l'arrivée sur le piège froid (= condensation fractionnée). Par suite, la teneur en soufre S_3 et S_4 (et en d'autres allotropes mineurs) des dépôts de S_2O/SO_2 obtenus par Hapke et al. [1989] est très probablement plus importante que celle de nos dépôts et n'est peut-être pas négligeable. En conséquence, le spectre obtenu à basse température et que Hapke et al. attribuent à S_2O , correspond en fait à un mélange $S_2O/SO_2/S_3/S_4$ dont les proportions en ses différents composants sont inconnues et pour lequel la quantité de SO_2 peut très bien dépasser les 50 % et être majoritaire

De plus, Hapke et al. présentent un spectre pris à 195 K (condensation directe du mélange gazeux à 195 K) et qu'ils attribuent à l'oxyde de polysoufre pur parce que le dépôt obtenu est jaune. D'après nos expériences, l'obtention d'un dépôt jaune n'exclut pas la présence de S_2O et de SO_2 en plus de celle de l'oxyde de polysoufre. De plus, suivant le traitement subi jusqu'à par l'échantillon (cycles de température et d'irradiation), l'état d'évolution de la polymérisation sera plus ou moins avancé et ne dépend pas uniquement de la température à laquelle se trouve l'échantillon au moment où l'on mesure son spectre. Notamment, à partir de 150 – 175 K, la dégradation thermique de l'oxyde de polysoufre commence et du polymère de soufre commence à se former ; vers 195 K, le dépôt contient déjà d'importantes quantités de polymère de soufre réduit. Par conséquent, le spectre attribué par Hapke à l'oxyde de polysoufre, correspond là aussi à un mélange contenant cette fois, l'oxyde de polysoufre, du polymère de soufre et peut-être un peu de SO_2 .

Ainsi, lorsque Hapke [1989] a essayé de reproduire le spectre moyen de Io par combinaison linéaire du spectre qu'il a attribué à S_2O avec celui attribué à l'oxyde de polysoufre ainsi qu'un spectre visible de basalte, il conclut qu'il faut pour cela mélanger 50 % d'oxyde de polysoufre, 15 % de S_2O et 25 % de basalte, auxquels il faut encore ajouter 10 % de SO_2 . Or, l'une des raisons essentielles pour laquelle son modèle n'a pas convaincu, était qu'il sous estimait les quantités de SO_2 et rendait obsolète la présence de soufre à la surface de Io. On se rend compte en réalité que ses 15 % de S_2O contiennent une quantité non négligeable de SO_2 et peut-être même plus de SO_2 que de S_2O , ainsi qu'une certaine quantité de S_3 et S_4 (et autres allotrope), et que ses 50 % d'oxyde de polysoufre contiennent une quantité importante voire majoritaire de soufre présent sous forme de polymère essentiellement.

En résumé, le modèle de Hapke et les spectres qu'il a mesurés ne sont pas du tout en contradiction avec une présence dominante de dioxyde de soufre et de soufre à la surface de Io. Cependant, ils confirment la nécessité d'ajouter du polymère de soufre aux modèles surfaciques de Io.

V – Synthèse et perspectives

V – Synthèse et perspectives

Pour améliorer notre compréhension et notre connaissance de la composition de la surface du satellite Io, l'approche choisie pendant cette thèse a été pluridisciplinaire, combinant modélisation thermochimique et simulation expérimentale, et alliant analyse spectroscopique et étude chimique et physico-chimique de molécules.

Tout d'abord, en collaboration avec Bertrand Cheynet (Thermodata©, Grenoble) et en nous appuyant sur les travaux effectués sur les volcans terrestres, nous avons amélioré la modélisation thermochimique des gaz volcaniques ioniens. Cela, en modélisant ces gaz lors de leur refroidissement progressif et en ajoutant silicium, fer et magnésium au système considéré. En effet, jusque là, seuls le soufre, l'oxygène, le chlore, le sodium et le potassium avaient été pris en compte dans les modèles antérieurs et le refroidissement du système n'avait jamais été simulé.

Le résultat majeur de ces modélisations est l'importante augmentation des abondances de gaz chlorés de type S_xCl_y et SO_xCl_y au cours du refroidissement, après condensation de certaines espèces alcalines majeures et appauvrissement de la phase gazeuse en alcalins (Na et K). Un tel renforcement des espèces SO_xCl_y aux basses températures pourrait alors expliquer la détection de SO_2Cl_2 au sud du volcan Marduk [Schmitt et al. 2003].

Ensuite, la modélisation thermochimique ainsi que d'autres considérations chimiques et spectroscopiques nous ont amenés à sélectionner la molécule S_2O et son polymère, l'oxyde de polysoufre, pour une étude spectroscopique et physico-chimique détaillée. Pour ce faire, nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de synthétiser le monoxyde de disoufre, S_2O , en phase gazeuse et de le déposer à basse température dans une enceinte cryogénique maintenue sous vide poussé et couplée à un spectromètre infrarouge. Nous avons utilisé ce dispositif afin de reproduire en laboratoire la condensation puis l'évolution chimique du monoxyde de disoufre dans des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation UV-visible simulant au mieux celles qui règnent à la surface de Io.

Ainsi, les expériences que nous avons menées permettent d'approfondir les connaissances chimiques que l'on avait jusque là de S_2O et du mécanisme de sa polymérisation en oxyde de polysoufre ainsi que de la structure de ce dernier. De plus, nous avons mesuré les spectres infrarouges des deux molécules sous diverses conditions et ainsi déterminé leurs caractéristiques spectrales dans la gamme infrarouge allant de 400 à 3500 cm^{-1} ($\sim 2.8 - 25\text{ }\mu\text{m}$) et nous avons testé leurs stabilités respectives dans des conditions ioniennes.

L'ensemble de l'étude menée sur les deux molécules conduit à déduire une très probable présence de l'oxyde de polysoufre à la surface de Io et une possible détection de l'une de ses bandes de vibration sur les spectres en réflectance du satellite mesurés par NIMS/Galileo, et permet de rejeter la possibilité d'attribuer la couleur rouge de certains dépôts volcaniques des moyennes et faibles latitudes ioniennes à la condensation de S_2O à la surface de Io.

Enfin, la dégradation thermique de l'oxyde de polysoufre qui est réduit en polymère de soufre au-delà de 200 K, nous a donné l'occasion de mesurer le spectre UV-visible de ce dernier. Ce spectre est caractérisé par un minimum d'absorption situé vers 350 nm et une bande large à 385 nm. La comparaison du spectre en réflectance de la surface de Io aux spectres de divers échantillons de polymère de soufre mesurés en transmission, ainsi que plusieurs arguments liés aux caractéristiques physico-chimiques des divers allotropes du soufre, nous font fortement suspecter la présence de polymère de soufre en quantités non négligeables à la surface de Io.

En conclusion, la surface du satellite jovien est très probablement majoritairement composée de dioxyde de soufre et d'un mélange de soufre S_8 et de polymère de soufre, auxquels de l'oxyde de polysoufre s'adjoint en plus faibles quantités et peut-être en des zones plus localisées de la surface.

Perspectives

Les travaux effectués durant cette thèse posent quelques questions à éclaircir et permettent de proposer de nouvelles pistes de recherche à explorer afin de continuer à affiner notre connaissance de la composition chimique de la surface de Io.

- **Suite directe des travaux effectués :**

Tout d'abord, des calculs *ab initio* de chimie théorique effectués sur diverses structures soufrées et oxydées semblables aux segments de chaînes qui, nous le soupçonnons, forment l'oxyde de polysoufre, vont permettre de déterminer l'exacte structure de ce dernier. Ces calculs sont en cours et sont effectués par Fabien Borget (Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires – UMR CNRS 6633). Les premiers résultats obtenus confirment les hypothèses que nous avons avancées concernant la composition des chaînes du polymère et les attributions de bandes de vibrations observées.

Ensuite, un modèle de réflectance de surface appliqué à différents types de mélanges de SO_2 et d'oxyde de polysoufre devra aider à trancher la question de l'identification de ce dernier sur les spectres NIMS.

Pour cela l'extraction des constantes optiques de l'oxyde de polysoufre à partir des mesures en laboratoire ainsi que des mesures plus précises de celles du SO_2 au-dessus de $4.4\ \mu\text{m}$, sont indispensables. De plus, pour pouvoir appliquer le modèle de réflectance à l'oxyde de polysoufre et ainsi cartographier sa répartition à la surface, il faut pouvoir disposer de la valeur de son indice de réfraction n . Des expériences supplémentaires seront alors nécessaires. En utilisant le même dispositif que celui appliqué aux dépôts de mélanges $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ à 85 K, il faudra pour ce faire déposer à 130 ou 135 K, un film mince et régulier d'oxyde de polysoufre à partir du gaz de $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$.

Enfin, si l'identification de l'oxyde de polysoufre est confirmée, il faudra alors effectuer une analyse spectrale poussée des observations NIMS afin de déterminer si la bande en question est présente sur toute la surface de Io et si sa position et son intensité varient d'une zone de la surface à l'autre.

- **Molécules à étudier en vue d'une identification à la surface de Io :**

- le soufre et ses allotropes :

Afin de répondre à la question des formes allotropiques du soufre présentes à la surface de Io, il serait intéressant et utile de réaliser le même type d'expériences que celles que nous avons menées sur S_2O et son polymère.

Pour ce faire, un réacteur produisant un gaz de soufre dont la teneur en ses différents allotropes dépend des conditions de synthèse (température essentiellement) devra être raccordé à une enceinte cryogénique maintenue sous ultravide pour pouvoir y déposer le gaz à diverses températures. Comme dans le cas de S_2O , divers cycles de température et d'irradiation UV-visible devront être appliqués au dépôt afin de suivre son évolution physico-chimique et sa très probable polymérisation. Il sera aussi tout particulièrement intéressant de tester le cas d'un gaz de S_3/S_4 dilué en matrice de SO_2 , déposé entre 85 et 110 K, et irradié par la lampe UV-visible. Cela afin de vérifier si, comme nous le pensons, S_3 et S_4 polymérisent de la même façon que S_2O dans ces conditions. Par ailleurs, étant donné les faibles coefficients d'extinction des allotropes du soufre dans l'infrarouge, il sera nécessaire d'utiliser la spectroscopie Raman pour caractériser les dépôts formés, déterminer leurs compositions et

suivre leurs évolutions, ainsi que la spectroscopie UV-visible pour pouvoir comparer les spectres obtenus aux observations de la surface de Io. Toutefois, étant donné la sensibilité du soufre aux irradiations UV-visible et pour ne pas risquer d'altérer le dépôt et ainsi limiter les biais expérimentaux, il sera préférable de choisir une fréquence d'irradiation infrarouge pour le Raman et il faudra prendre soin de limiter le temps d'exposition des dépôts aux irradiations de la source du spectromètre UV-visible.

- les sulfates, sulfites et sulfures :

Parmi les phases condensées qui se forment au moment du refroidissement des gaz volcaniques, la modélisation thermodynamique indique la formation de sulfures de fer, de sulfure de sodium, de sulfate de sodium et de sulfite de potassium. Il serait intéressant d'essayer d'identifier ces molécules ou plutôt ces familles de molécules à la surface de Io. En effet, la présence et/ou l'absence de certaines d'entre elles au niveau des volcans ioniens donneraient d'importantes indications quant aux hypothèses et paramètres qui sous-tendent les modèles volcaniques et permettraient ainsi de les améliorer. Par ailleurs, les sulfates et les sulfites sont de bons candidats pour les bandes situées à 4.54 et vers 4.61-4.65 μm détectées sur les spectres NIMS. Quant aux sulfures, il semble nécessaire de mesurer leurs spectres UV-visibles afin de les comparer à celui de Io et de vérifier les hypothèses émises sur leurs couleurs respectives (vert pour les sulfures de fer et rouge pour le sulfure de sodium) et leur possible implication dans la couleur de certains dépôts ioniens.

Toutefois, rappelons que la plupart de ces molécules sont très hygroscopiques et il est important de parfaitement bien les déshydrater ou de les synthétiser en milieu anhydre avant de mesurer leurs caractéristiques spectrales. C'est là la principale difficulté des expériences à réaliser sur ces molécules.

• **Recommandations pour les prochaines missions d'exploration de Io :**

A la surface de Io, la plus grande variété de molécules se trouve très probablement au voisinage proche des volcans. Si l'on arrive à mesurer les spectres infrarouges et UV-visibles d'une zone entourant un volcan de Io avec une résolution spatiale inférieure au kilomètre et une très bonne résolution spectrale, il sera possible de déterminer quelles molécules sont directement produites par les volcans de Io. En comparant les cartographies de température et la répartition des molécules identifiées autour du volcan, il sera possible d'inférer d'importantes informations concernant notamment la pression des gaz au moment de la

formation des dépôts et les mécanismes d'éruption du volcan. Idéalement, il faudrait effectuer ces mesures au niveau de plusieurs volcans ou points chauds (par exemple, Prométhée, Marduk, Pelée et Loki) afin de comparer les observations et les types volcaniques.

De plus, les pôles du satellite semblent recouvert d'un dépôt rouge-brun assez différent du reste de la surface. On manque de données et d'observations pour ces zones là de la surface. Il serait utile de mesurer les spectres infrarouges et UV-visibles de ces zones là avec une très bonne résolution spatiale et une résolution spectrale inférieure à $0.005\text{ }\mu\text{m}$ afin de pouvoir éventuellement y détecter la présence de S_2O et ainsi vérifier si la couleur rouge-brun des dépôts polaires peut être liée à la condensation de cette molécule dans ces régions.

Annexe

Annexe

Listes des molécules de la base de données COACH (Thermodata©) utilisées pour les modélisations et calculs d'équilibres thermochimiques (GEMINI - Thermodata©)

Dans les deux listes de molécules présentées, la troisième colonne indique pour chaque espèce chimique son enthalpie standard de formation (ΔH_f° – unité : cal.mol⁻¹) à la température de référence (298.15 K) et la quatrième colonne indique à la même température, son entropie standard (S° – unité : cal.K⁻¹.mol⁻¹).

L'indication « (G) » placée devant certaines formules chimiques de la deuxième colonne désigne un gaz, l'indication « (C) » désigne une phase condensée, l'indication « (L) » désigne un liquide et l'indication « (S) » désigne un solide.

Cas du système S-O-Na-Cl-K :

| No | Composés | ΔH_f° (298K) | S° (298K) |
|----|-------------|---------------------------|------------------|
| 1 | CL1(G) | 28991.9 | 39.4811 |
| 2 | CL1H1(G) | -22063 | 44.643 |
| 3 | CL1H1O1(G) | -17800 | 56.4997 |
| 4 | CL1K1(C) | -104370 | 19.731 |
| 5 | CL1K1(G) | -51310 | 57.1161 |
| 6 | CL1K1O3(S) | -93000 | 34.2 |
| 7 | CL1K1O4(S) | -102800 | 36.1 |
| 8 | CL1NA1(C) | -98260 | 17.236 |
| 9 | CL1NA1(G) | -43360 | 54.897 |
| 10 | CL1NA1O3(C) | -85500 | 30.2 |
| 11 | CL1NA1O4(S) | -91480 | 34 |
| 12 | CL1O1(G) | 24290.2 | 53.7669 |
| 13 | CL1O2(G)1 | 23183.5 | 61.3603 |
| 14 | CL1O2(G)2 | 23439.3 | 64.3438 |
| 15 | CL1O3(G) | 46448 | 64.6842 |
| 16 | CL1S1(G) | 37396 | 56.6961 |
| 17 | CL1S2(G) | 18776 | 69.7989 |
| 18 | CL2(G) | 0 | 53.291 |
| 19 | CL2K2(G) | -147620 | 84.309 |
| 20 | CL2NA2(G) | -135300 | 77.757 |
| 21 | CL2O1(G)1 | 19359 | 64.9167 |
| 22 | CL2O1(G)2 | 21510 | 66.6103 |
| 23 | CL2O1S1(G) | -50669.2 | 73.4478 |
| 24 | CL2O1S1(L) | -59137 | 49.57 |
| 25 | CL2O2(G)1 | 31788 | 71.9105 |
| 26 | CL2O2(G)2 | 42152 | 73.8661 |
| 27 | CL2O2(G)3 | 32636 | 70.3388 |
| 28 | CL2O2S1(G) | -84800 | 74.3271 |
| 29 | CL2O2S1(L) | -94192 | 46.85 |
| 30 | CL2S1(G) | -4200 | 67.285 |

| | | | |
|----|---------------|----------|---------|
| 31 | CL2S1(L) | -11900.1 | 43.9001 |
| 32 | CL2S2(G) | -4000 | 78.1801 |
| 33 | CL2S2(L) | -13900 | 53.5 |
| 34 | CL3NA3(G) | -218212 | 102.055 |
| 35 | H1(G) | 52103 | 27.4178 |
| 36 | H1K1(G) | 29400 | 47.304 |
| 37 | H1K1(S) | -13819 | 12 |
| 38 | H1K1O1(C) | -101500 | 18.8599 |
| 39 | H1K1O1(G) | -55600 | 56.469 |
| 40 | H1NA1(G) | 29700 | 45 |
| 41 | H1NA1(S) | -13490 | 9.564 |
| 42 | H1NA1O1(C) | -101800 | 15.4 |
| 43 | H1NA1O1(G) | -47265 | 54.572 |
| 44 | H1O1(G) | 9404.64 | 43.888 |
| 45 | H1O2(G) | 500 | 54.383 |
| 46 | H1S1(G) | 34600 | 46.729 |
| 47 | H2(G) | 0 | 31.2069 |
| 48 | H2K2O2(G) | -156500 | 78.366 |
| 49 | H2NA2O2(G) | -145200 | 73.442 |
| 50 | H2O1(G) | -57795 | 45.106 |
| 51 | H2O1(L) | -68315 | 16.718 |
| 52 | H2O2(G) | -32530 | 55.66 |
| 53 | H2O2(L) | -44900 | 26.2 |
| 54 | H2O4S1(G) | -177000 | 69.129 |
| 55 | H2O4S1(L) | -194548 | 37.4988 |
| 56 | H2S1(G) | -4880 | 49.151 |
| 57 | H2S1(L) | -4330 | 38.61 |
| 58 | H2S2(G) | 4246.89 | 63.66 |
| 59 | H2S2(L) | -4329.83 | 38.6099 |
| 60 | H4O5S1(L) | -269508 | 50.552 |
| 61 | H6O6S1(L) | -341085 | 66.052 |
| 62 | H8O7S1(L) | -411186 | 82.546 |
| 63 | H10O8S1(L) | -480688 | 99.075 |
| 64 | H15O10.5S1(L) | -653265 | 140.492 |
| 65 | K1(C) | 0 | 15.4589 |
| 66 | K1(G) | 21271.5 | 38.2959 |
| 67 | K1NA1(G) | 31548.8 | 58.7954 |
| 68 | K1O1(G) | 15469.9 | 57.6209 |
| 69 | K1O2(C) | -67782 | 29.9713 |
| 70 | K1S1(G) | 26600 | 59 |
| 71 | K2(G) | 30245.5 | 59.6673 |
| 72 | K2O1(C) | -86448.4 | 22.9446 |
| 73 | K2O1(G) | -17708.9 | 68.4594 |
| 74 | K2O2(C) | -105880 | 27.9637 |
| 75 | K2O2(G) | -45785.9 | 73.2185 |
| 76 | K2O3S1(C) | -269300 | 41000 |
| 77 | K2O4S1(C) | -343620 | 41.956 |
| 78 | K2O4S1(G) | -261500 | 87.486 |
| 79 | K2S1(C) | -97000 | 27.5 |
| 80 | K2S1(G) | -3800 | 72 |
| 81 | NA1(C) | 0 | 12.296 |
| 82 | NA1(G) | 25755 | 36.714 |
| 83 | NA1O1(G) | 20000 | 54.737 |
| 84 | NA1O2(S) | -62300 | 27.7 |
| 85 | NA2(G) | 33955 | 55.0032 |
| 86 | NA2O1(C) | -99900 | 17.935 |
| 87 | NA2O1(G) | -9900 | 62.4 |
| 88 | NA2O2(C) | -122660 | 22.66 |
| 89 | NA2O3S1(C) | -260380 | 34.9 |
| 90 | NA2O4S1(C) | -331696 | 35.7541 |
| 91 | NA2O4S1(G) | -247040 | 82.9 |

| | | | |
|-----|----------|---------|---------|
| 92 | NA2S1(C) | -92400 | 21.5822 |
| 93 | NA2S2(C) | -96200 | 21.4 |
| 94 | NA2S3(C) | -103400 | 24.3 |
| 95 | NA2S4(C) | -98300 | 40 |
| 96 | O1(G) | 59555.4 | 38.4938 |
| 97 | O1S1(G) | 1167 | 53.019 |
| 98 | O1S2(G) | -13500 | 63.796 |
| 99 | O2(G) | 0 | 49.0313 |
| 100 | O2S1(G) | -70940 | 59.298 |
| 101 | O3(G) | 33891 | 57.1236 |
| 102 | O3S1(G) | -94590 | 61.344 |
| 103 | O3S1(L) | -104779 | 29.31 |
| 104 | S1(C) | 0 | 7.67195 |
| 105 | S1(G) | 66200 | 40.086 |
| 106 | S2(G) | 30680 | 54.506 |
| 107 | S3(G) | 33810 | 64.39 |
| 108 | S4(G) | 33500 | 76.5 |
| 109 | S5(G) | 26140 | 76.7 |
| 110 | S6(G) | 23900 | 84.725 |
| 111 | S7(G) | 25600 | 96.15 |
| 112 | S8(G) | 23800 | 102.76 |

Cas du système S-O-Na-Cl-K-Si-Fe-Mg :

| No | Composés | DH _f [°] (298K) | S [°] (298K) |
|----|----------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 1 | CL1(G) | 28991.9 | 39.4811 |
| 2 | CL1FE1(G) | 60000 | 61.5614 |
| 3 | CL1FE1O1(S) | -97649.9 | 18.3 |
| 4 | CL1H1(G) | -22063 | 44.643 |
| 5 | CL1H1MG1O1(S) | -191200 | 19.8 |
| 6 | CL1H1O1(G) | -17800 | 56.4997 |
| 7 | CL1H1SI1(G) | 13132.2 | 60.0429 |
| 8 | CL1H3SI1(G) | -33900 | 59.9072 |
| 9 | CL1K1(C) | -104370 | 19.731 |
| 10 | CL1K1(G) | -51310 | 57.1161 |
| 11 | CL1K1O3(S) | -93000 | 34.2 |
| 12 | CL1K1O4(S) | -102800 | 36.1 |
| 13 | CL1MG1(G) | -10400 | 55.76 |
| 14 | CL1NA1(C) | -98260 | 17.236 |
| 15 | CL1NA1(G) | -43360 | 54.897 |
| 16 | CL1NA1O3(C) | -85500 | 30.2 |
| 17 | CL1NA1O4(S) | -91480 | 34 |
| 18 | CL1O1(G) | 24290.2 | 53.7669 |
| 19 | CL1O2(G)1 | 23183.5 | 61.3603 |
| 20 | CL1O2(G)2 | 23439.3 | 64.3438 |
| 21 | CL1O3(G) | 46448 | 64.6842 |
| 22 | CL1S1(G) | 37396 | 56.6961 |
| 23 | CL1S2(G) | 18776 | 69.7989 |
| 24 | CL1SI1(G) | 45700 | 56.815 |
| 25 | CL2(G) | 0 | 53.291 |
| 26 | CL2FE1(C) | -81700 | 28.19 |
| 27 | CL2FE1(G) | -33700 | 71.5304 |
| 28 | CL2H2MG1O1(S)1 | -231030 | 32.8 |
| 29 | CL2H2MG1O1(S)2 | -231030 | 32.8 |
| 30 | CL2H2MG1O1(S)3 | -231030 | 32.8 |
| 31 | CL2H2SI1(G) | -75000 | 68.498 |
| 32 | CL2H4MG1O2(S)1 | -305860 | 43 |
| 33 | CL2H4MG1O2(S)2 | -305860 | 43 |

| | | | |
|----|----------------|----------|---------|
| 34 | CL2H4MG1O2(S)3 | -305860 | 43 |
| 35 | CL2K2(G) | -147620 | 84.309 |
| 36 | CL2MG1(C) | -153350 | 21.422 |
| 37 | CL2MG1(G) | -96549 | 64.86 |
| 38 | CL2NA2(G) | -135300 | 77.757 |
| 39 | CL2O1(G)1 | 19359 | 64.9167 |
| 40 | CL2O1(G)2 | 21510 | 66.6103 |
| 41 | CL2O1S1(G) | -50669.2 | 73.4478 |
| 42 | CL2O1S1(L) | -59137 | 49.57 |
| 43 | CL2O2(G)1 | 31788 | 71.9105 |
| 44 | CL2O2(G)2 | 42152 | 73.8661 |
| 45 | CL2O2(G)3 | 32636 | 70.3388 |
| 46 | CL2O2S1(G) | -84800 | 74.3271 |
| 47 | CL2O2S1(L) | -94192 | 46.85 |
| 48 | CL2S1(G) | -4200 | 67.285 |
| 49 | CL2S1(L) | -11900.1 | 43.9001 |
| 50 | CL2S2(G) | -4000 | 78.1801 |
| 51 | CL2S2(L) | -13900 | 53 |
| 52 | CL2SI1(G) | -40000 | 67.36 |
| 53 | CL3FE1(C) | -95460 | 34.019 |
| 54 | CL3FE1(G) | -60500 | 82.2672 |
| 55 | CL3H1SI1(G) | -119600 | 74.924 |
| 56 | CL3NA3(G) | -218212 | 102.055 |
| 57 | CL3SI1(G) | -96000 | 76.168 |
| 58 | CL4FE2(G) | -103100 | 111.019 |
| 59 | CL4MG2(G) | -234806 | 96.15 |
| 60 | CL4SI1(G) | -158400 | 79.07 |
| 61 | CL4SI1(L) | -164350 | 57.3 |
| 62 | CL6FE2(G) | -156400 | 128.331 |
| 63 | FE0.877S1(S) | -25200.8 | 14.531 |
| 64 | FE0.947O1(C) | -63640.1 | 13.7404 |
| 65 | FE1(C) | 0 | 6.47347 |
| 66 | FE1(G) | 98157.4 | 42.5024 |
| 67 | FE1H1O2(S) | -133600 | 14.2 |
| 68 | FE1H2O2(G) | -79000 | 67.6597 |
| 69 | FE1H2O2(S) | -137200 | 21 |
| 70 | FE1H3O3(S) | -199000 | 25 |
| 71 | FE1O1(C) | -65020 | 14.52 |
| 72 | FE1O1(G) | 60000 | 57.794 |
| 73 | FE1O3SI1(S) | -285600 | 22.4491 |
| 74 | FE1O4S1(S) | -222000 | 28.909 |
| 75 | FE1S1(C) | -24300 | 14.4171 |
| 76 | FE1S1(G) | 88615.4 | 60.3117 |
| 77 | FE1S2(S) | -41000 | 12.65 |
| 78 | FE1SI1(C) | -18846.1 | 10.68 |
| 79 | FE1SI2(S) | -19407 | 13.289 |
| 80 | FE1SI2.33(S) | -14101 | 16.6109 |
| 81 | FE2(G) | 123967 | 39.4511 |
| 82 | FE2H2O4(S) | -267200 | 28.4 |
| 83 | FE2K2O4(S) | -592000 | 42 |
| 84 | FE2MG1O4(S) | -344200 | 29.6 |
| 85 | FE2NA2O4(C) | -333800 | 42.2 |
| 86 | FE2O3(S) | -197039 | 20.8891 |
| 87 | FE2O4SI1(C) | -353705 | 34.7029 |
| 88 | FE2O12S3(S) | -617350 | 73.5 |
| 89 | FE3O4(C) | -266962 | 35.0382 |
| 90 | H1(G) | 52103 | 27.4178 |
| 91 | H1K1(G) | 29400 | 47.304 |
| 92 | H1K1(S) | -13819 | 12 |
| 93 | H1K1O1(C) | -101500 | 18.8599 |
| 94 | H1K1O1(G) | -55600 | 56.469 |

| | | | |
|-----|----------------|----------|---------|
| 95 | H1MG1(G) | 40400 | 46.15 |
| 96 | H1MG1O1(G) | -41077 | 54.098 |
| 97 | H1NA1(G) | 29700 | 45 |
| 98 | H1NA1(S) | -13490 | 9.564 |
| 99 | H1NA1O1(C) | -101800 | 15.4 |
| 100 | H1NA1O1(G) | -47265 | 54.572 |
| 101 | H1O1(G) | 9404.64 | 43.888 |
| 102 | H1O2(G) | 500 | 54.383 |
| 103 | H1S1(G) | 34600 | 46.729 |
| 104 | H1SI1(G) | 90000 | 47.306 |
| 105 | H2(G) | 0 | 31.2069 |
| 106 | H2K2O2(G) | -156500 | 78.366 |
| 107 | H2MG1(S) | -18200 | 7.431 |
| 108 | H2MG1O2(G) | -136300 | 65.408 |
| 109 | H2MG1O2(S) | -221000 | 15.115 |
| 110 | H2MG3O12SI4(S) | -1413820 | 62.3 |
| 111 | H2MG7O24SI8(S) | -2886320 | 133.6 |
| 112 | H2NA2O2(G) | -145200 | 73.442 |
| 113 | H2O1(G) | -57795 | 45.106 |
| 114 | H2O1(L) | -68315 | 16.718 |
| 115 | H2O2(G) | -32530 | 55.66 |
| 116 | H2O2(L) | -44900 | 26.2 |
| 117 | H2O4S1(G) | -177000 | 69.129 |
| 118 | H2O4S1(L) | -194548 | 37.4988 |
| 119 | H2S1(G) | -4880 | 49.151 |
| 120 | H2S1(L) | -4330 | 38.61 |
| 121 | H2S2(G) | 4246.89 | 63.66 |
| 122 | H2S2(L) | -4329.83 | 38.6099 |
| 123 | H2SI1(G) | 65328.2 | 49.563 |
| 124 | H3SI1(G) | 48881.4 | 51.8032 |
| 125 | H4MG3O9SI2(S) | -1042440 | 53.1 |
| 126 | H4O5S1(L) | -269508 | 50.552 |
| 127 | H4SI1(G) | 8200 | 48.887 |
| 128 | H6O6S1(L) | -341085 | 66.052 |
| 129 | H6SI2(G) | 19192.2 | 65.1411 |
| 130 | H6SI2(S) | 19100 | 65.55 |
| 131 | H8O7S1(L) | -411186 | 82.546 |
| 132 | H10O8S1(L) | -480688 | 99.075 |
| 133 | H15O10.5S1(L) | -653265 | 140.492 |
| 134 | K1(C) | 0 | 15.4589 |
| 135 | K1(G) | 21271.5 | 38.2959 |
| 136 | K1NA1(G) | 31548.8 | 58.7954 |
| 137 | K1O1(G) | 15469.9 | 57.6209 |
| 138 | K1O2(C) | -67782 | 29.9713 |
| 139 | K1S1(G) | -3800 | 59 |
| 140 | K2(G) | 30245.5 | 59.6673 |
| 141 | K2O1(C) | -86448.4 | 22.9446 |
| 142 | K2O1(G) | -17708.9 | 68.4594 |
| 143 | K2O2(C) | -105880 | 27.9637 |
| 144 | K2O2(G) | -45785.9 | 73.2185 |
| 145 | K2O3S1(C) | -269300 | 41000 |
| 146 | K2O3SI1(C) | -370000 | 34.93 |
| 147 | K2O4S1(C) | -343620 | 41.956 |
| 148 | K2O4S1(G) | -261500 | 87.486 |
| 149 | K2O5SI2(C) | -599700 | 43.5 |
| 150 | K2O9SI4(C) | -1030300 | 63.5 |
| 151 | K2S1(C) | -97000 | 27.5 |
| 152 | K2S1(G) | 26600 | 72 |
| 153 | MG1(C) | 0 | 7.80856 |
| 154 | MG1(G) | 34068.9 | 34.4528 |
| 155 | MG1O1(C) | -143700 | 6.435 |

| | | | |
|-----|-------------|----------|---------|
| 156 | MG1O1(G) | 13900 | 50.946 |
| 157 | MG1O3SI1(C) | -370200 | 16.1969 |
| 158 | MG1O4S1(C) | -301574 | 21.844 |
| 159 | MG1S1(C) | -83174 | 12.029 |
| 160 | MG1S1(G) | 28821 | 53.9009 |
| 161 | MG2(G) | 64806.9 | 54.0967 |
| 162 | MG2O4SI1(C) | -520300 | 22.739 |
| 163 | MG2SI1(C) | -18600 | 19.5 |
| 164 | NA1(C) | 0 | 12.296 |
| 165 | NA1(G) | 25755 | 36.714 |
| 166 | NA1O1(G) | 20000 | 54.737 |
| 167 | NA1O2(S) | -62300 | 27.7 |
| 168 | NA2(G) | 33955 | 55.0032 |
| 169 | NA2O1(C) | -99900 | 17.935 |
| 170 | NA2O1(G) | -9900 | 62.4 |
| 171 | NA2O2(C) | -122660 | 22.66 |
| 172 | NA2O3S1(C) | -260380 | 34.9 |
| 173 | NA2O3SI1(C) | -373190 | 27.21 |
| 174 | NA2O4S1(C) | -331696 | 35.7541 |
| 175 | NA2O4S1(G) | -266748 | 82.885 |
| 176 | NA2O5SI2(C) | -589100 | 39.4 |
| 177 | NA2S1(C) | -89500 | 19 |
| 178 | NA2S2(C) | -96200 | 21.4 |
| 179 | NA2S3(C) | -103400 | 24.3 |
| 180 | NA2S4(C) | -98300 | 40 |
| 181 | NA4O4SI1(C) | -501800 | 46.8 |
| 182 | NA6O7SI2(S) | -856300 | 83.3 |
| 183 | O1(G) | 59555.4 | 38.4938 |
| 184 | O1S1(G) | 1167 | 53.019 |
| 185 | O1S2(G) | -13500 | 63.796 |
| 186 | O1SI1(G) | -23016.3 | 50.5421 |
| 187 | O2(G) | 0 | 49.0313 |
| 188 | O2S1(G) | -70940 | 59.298 |
| 189 | O2SI1(C) | -217663 | 9.90918 |
| 190 | O2SI1(G) | -73000 | 54.699 |
| 191 | O2SI2(G) | -97837 | 64.6984 |
| 192 | O3(G) | 33891 | 57.1236 |
| 193 | O3S1(G) | -94590 | 61.344 |
| 194 | O3S1(L) | -104779 | 29.31 |
| 195 | S1(C) | 0 | 7.67195 |
| 196 | S1(G) | 66200 | 40.086 |
| 197 | S2(G) | 30680 | 54.506 |
| 198 | S3(G) | 33810 | 64.39 |
| 199 | S4(G) | 33500 | 76.5 |
| 200 | S5(G) | 26140 | 76.7 |
| 201 | S6(G) | 23900 | 84.725 |
| 202 | S7(G) | 25600 | 96.15 |
| 203 | S8(G) | 23800 | 102.76 |
| 204 | S1SI1(C) | -23572.9 | 15.0574 |
| 205 | S1SI1(G) | 25325 | 53.462 |
| 206 | S2SI1(C) | -51000 | 19.2 |
| 207 | S2SI1(G) | 19000 | 60 |
| 208 | SI1(C) | 0 | 4.4957 |
| 209 | SI1(G) | 107395 | 39.5186 |
| 210 | SI2(G) | 139231 | 56.8781 |
| 211 | SI3(G) | 149592 | 66.7194 |

Références

Références

N. Acquista, L.J. Schoen, “Matrix isolation spectrum of SH radical”, *Journal of Chemical Physics*, **1970**, 53, 1290

J.D. Anderson, R.A. Jacobson, E.L. Lau, W.B. Moore, G. Schubert, “Io’s gravity field and interior structure”, *Journal of Geophysical Research*, **2001**, 106, 32963

G.E. Ballester, M.A. McGrath, D.F. Strobel, X. Zhu, P.D. Feldman, H.W. Moos, “Detection of the SO₂ atmosphere on Io with the Hubble Space Telescope”, *Icarus*, **1994**, 111, 2

A.J. Banister, L.F. Moore, J.S. Padley, “Structural studies on sulphur species”, *Inorganic Sulphur Chemistry*, (edited by G. Nickless), Elsevier Publishing Company, **1968**, 137

A.M. Bass, “The optical absorption of sulfur”, *The Journal of Chemical Physics*, **1953**, 21, 80

M. Becucci, R. Bini, E. Castellucci, B. Eckert, H.J. Jodl, “Mode assignement of sulfur α -S₈ by polarized Raman and FTIR studies at low temperatures”, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 2132

R.I. Billmers, A.L. Smith, “Ultraviolet-visible absorption spectra of equilibrium sulfur vapor: Molar absorptivity spectra of S₃ and S₄”, *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 4242

U. Blukis, R.J. Myers, “Disulfur monoxide – III. Its infrared spectrum and thermodynamic functions”, *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, 69, 4, 1154

G.D. Brabson, Z. Mielke, L. Andrews, “Infrared spectra and structures of isotopically enriched S₃ and S₄ in solid argon”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 79

W.C. Burton, P. Machmer, “Sulphanes”, *Inorganic Sulphur Chemistry*, (edited by G. Nickless), Elsevier Publishing Company, **1968**, 335

R.W. Carlson, W.D. Smythe, R.M.C. Lopes-Gautier, A.G. Davies, L.W. Kamp, J.A. Mosher, L.A. Soderblom, F.E. Leader, R. Mehlman, R.N. Clark, F.P. Fanale, “The distribution of sulfur dioxide and other infrared absorbers on the surface of Io”, *Geophysical Research Letters*, **1997**, 24, 20, 2479

R.A. Cox, “Quantum yields for the photooxidation of sulphur dioxide in the first allowed absorption region”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, 76, 6, 814

A.G. Davies, “Temperature, age and crust thickness distributions of Loki Patera on Io from Galileo NIMS data: Implications for resurfacing mechanism”, *Geophysical Research Letters*, **2003a**, 30, 21, 2133

A.G. Davies, “Volcanism on Io : Estimation of eruption parameters from Galileo NIMS data”, *Journal of Geophysical research*, **2003b**, 108, E9, 5106

R.N. Dixon, D.A. Haner, C.R. Webster, “Optoacoustic spectroscopy with tunable cw dye laser : forbidden transitions in some unstable sulphur compounds”, *Chemical Physics*, **1977**, 22, 199

S. Douté, B. Schmitt, R. Lopes-Gautier, R. Carlson, L. Soderblom, J. Shirley and the Galileo NIMS Team, “Mapping SO₂ frost on Io by modelling of NIMS hyperspectral images”, *Icarus*, **2001**, 149, 107

S. Douté, R. Lopes, L.W. Kamp, R. Carlson, B. Schmitt, and the Galileo NIMS Team, “Dynamics and evolution of SO₂ gas condensation around Prometheus-like volcanic plumes on Io as seen by the Near Infrared Mapping Spectrometer”, *Icarus*, **2002**, 158, 460

S. Douté, R. Lopes, L.W. Kamp, R. Carlson, B. Schmitt and The Galileo NIMS Team, “Geology and activity around volcanoes on Io from the analysis of NIMS spectral images”, *Icarus*, **2004**, 169, 175

B. Eckert, R. Steudel, “Molecular spectra of sulfur molecules and solid sulfur allotropes”, *Elemental and sulfur – rich compounds II*, (edited by R. Steudel), *Topics in Current Chemistry*, Springer, **2003**, 231, 31

G.J. Janz, J.R. Downey Jr., E. Roduner, G.J. Wasilczyk, J.W. Coutts, A. Eluard, “Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides. Sodium polysulfides”, *Inorganic Chemistry*, **1976**, 15, 8, 1759

O. El Jaroudi, E. Picquenard, A. Demortier, J-P. Lelieur, J. Corset, “Polysulfide anions II : Structure and vibrational spectra of the S_4^{2-} and S_5^{2-} anions. Influence of the cations on bond length, valence, and torsion angle”, *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 2593

B. Fegley Jr., M.Y. Zolotov, “Chemistry of sodium, potassium, and chlorine in volcanic gases on Io”, *Icarus*, **2000**, 148, 193

P.E. Geissler, A.S. McEwen, W. Ip, M.J.S. Belton, T.V. Johnson, W.H. Smyth, A.P. Ingersoll, “Galileo imaging of atmospheric emissions from Io”, *Science*, **1999**, 285, 870

P.E. Geissler, A.S. McEwen, L. Keszthelyi, R. Lopes-Gautier, J. Granahan, D.P. Simonelli, “Global color variations on Io”, *Icarus*, **1999**, 140, 265

P.E. Geissler, “Volcanic activity on Io during the Galileo era”, *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **2003**, 31, 175

R. M. Golding, “Ultraviolet and structural studies of polythionates”, *The Journal of Chemical Physics*, **1960**, 33, 1666

B. Hapke, F. Graham, “Spectral properties of condensed phases of disulfur monoxide, polysulfur oxide, and irradiated sulfur”, *Icarus*, **1989**, 79, 47

B. Hapke, “The surface of Io : a new model”, *Icarus*, **1989**, 79, 56

P. Hassanzadeh, L. Andrews, “Vibronic absorption spectra of S_3 and S_4 in solid argon”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 6579

J.W. Hastie, R. Hauge, J.L. Margrave, “Infrared spectra and geometry of SO_2 and SeO_2 in rare gas matrices”, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **1969**, 31, 281

J.T. Herron, R.E. Huie, “Rate constants at 298 K for the reactions $\text{SO} + \text{SO} + \text{M} \rightarrow (\text{SO})_2 + \text{M}$ and $\text{SO} + (\text{SO})_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}_2\text{O}$ ”, *Chemical Physics Letters*, **1980**, 67, 2, 322

A.G. Hopkins, S. Tang, C.W. Brown, “Infrared and Raman spectra of the low-temperature products from discharged sulfur dioxide”, *The Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95:11, 1973

A.G. Hopkins, F.P. Daly, C.W. Brown, “Infrared spectra of matrix isolated disulfur monoxide isotopes”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1975a**, 79, 1849

A.G. Hopkins, C.W. Brown, “Infrared spectrum of sulfur monoxide”, *The Journal of Chemical Physics*, **1975b**, 62, 2511

E. Isoniemi, M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen, “Infrared spectroscopy of H_2S and SH in rare-gas matrixes”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103, 679

K.L. Jessup, J.R. Spencer, G.E. Ballester, R.R. Howell, F. Roesler, M. Vigel, R. Yelle, “The atmospheric signature of Io’s Prometheus plume and anti-jovian hemisphere : evidence for a sublimation atmosphere”, *Icarus*, **2004**, 169, 197

J.S. Kargel, P. Delmelle, D.B. Nash, “Volcanogenic sulfur on earth and Io : Composition and spectroscopy”, *Icarus*, 1999, 142, 249

L. Keszthelyi, A. McEwen, “Magmatic differentiation of Io”, *Icarus*, **1997**, 130, 437

L. Keszthelyi, W.L. Jaeger, E.P. Turtle, M. Milazzo, J. Radebaugh, “A post-Galileo view of Io’s interior”, *Icarus*, **2004**, 169, 271

R.K. Khanna, J.C. Pearl, R. Dahmani, “Infrared spectra and structure of solid phases of sulfur trioxide : possible identification of solid SO_3 on Io’s surface”, *Icarus*, **1995**, 115, 250

R. Kugel, H. Taube, “Infrared spectrum and structure of matrix-isolated sulfur tetroxide”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1975**, 79, 2130

M. Küppers, N.M. Schneider, “Discovery of chlorine in the Io torus”, *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 4, 513

F. Le Guern, “Ecoulements gazeux réactifs à hautes températures, mesures et modélisation”, *Thèse de Doctorat d’Etat, Université de Paris VII UER de Chimie*, **1988**

G. Lakshminarayana, “Ultraviolet band systems of S₂O”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1975**, 55, 141

E. Lellouch, M.J.S. Belton, I. de Pater, G. Paubert, S. Glukis, T. Encrenaz, “The structure, stability, and global distribution of Io’s atmosphere”, *Icarus*, **1992**, 98, 271

E. Lellouch, D.F. Strobel, M.J.S. Belton, M.E. Summers, G. Paubert, R. Moreno, “Detection of sulfur monoxide in Io’s atmosphere”, *The Astrophysical Journal*, **1996**, 459, L107

E. Lellouch, G. Paubert, J.I. Moses, N.M. Schneider, D.F. Strobel, “Volcanically emitted sodium chloride as a source for Io’s neutral clouds and plasma torus”, *Nature*, **2003**, 421, 45

S. Li, Y.-S. Li, “FTIR spectra of matrix isolated complexes between sulfur compounds”, *Spectrochimica Acta*, **1991**, 47A, 201

W.-J. Lo, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, “Isomers of S₂O : Infrared absorption spectra of cyclic S₂O in solid Ar”, *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117, 6655

W.-J. Lo, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, “Ultraviolet absorption spectrum of cyclic S₂O in solid Ar”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, 107, 6944

R. Lopes-Gautier, A.G. Davies, R. Carlson, W. Smythe, L. Kamp, L. Soderblom, F.E. Leader, R. Mehlman and the Galileo NIMS Team, “Hot spots on Io : Initial results from Galileo’s near infrared mapping spectrometer”, *Geophysical Research Letters*, **1997**, 24, 20, 2439

R. Lopes-Gautier, A.S. McEwen, W.D. Smythe, P.E. Geissler, L. Kamp, A.G. Davies, J.R. Spencer, L. Keszthelyi, R. Carlson, F.E. Leader, R. Mehlman, L. Soderblom and The Galileo NIMS and SSI Teams, “Active volcanism on Io : Global distribution and variations in activity”, *Icarus*, **1999**, 140, 243

R. Lopes-Gautier, S. Douté, W.D. Smythe, L. Kamp, R. Carlson, A.G. Davies, F.E. Leader, A.S. McEwen, P.E. Geissler, S.W. Kieffer, L. Keszthelyi, E. Barbinis, R. Mehlman, M. Segura, J. Shirley, L.A. Soderblom, “A close-up look at Io from Galileo’s Near-Infrared Mapping Spectrometer”, *Science*, **2000**, 288, 1201

R.M.C. Lopes, L.W. Kamp, W.D. Smythe, P. Mouginis-Mark, J. Kargel, J. Radebaugh, E.P. Turtle, J. Perry, D.A. Williams, R.W. Carlson, S. Douté, and the Galileo NIMS and SSI Teams, “Lava lakes on Io: observations of Io’s volcanic activity from Galileo NIMS during the 2001 fly-bys”, *Icarus*, **2004**, 169, 140

S.L. Manatt, A.L. Lane, “A compilation of the absorption cross-sections of SO₂ from 106 to 403 nm”, *Journal of Quantum Spectroscopy and Radiative Transfer*, **1993**, 50, 3, 267

F. Marchis, I. de Pater, A.G. Davies, H.G. Roe, T. Fusco, D. Le Mignant, P. Descamps, B.A. Macintosh, R. Prangé, “High resolution Keck adaptive optics imaging of violent volcanic activity on Io”, *Icarus*, **2002**, 160, 124

M.A. McGrath, M.J.S. Belton, J.R. Spencer, P. Sartoretti, “Spatially Resolved Spectroscopy of Io’s Pele Plume and SO₂ Atmosphere”, *Icarus*, **2000**, 146, 476

A.S. McEwen, J.I. Lunine, “Comment on "The surface of Io: A new model" by Bruce Hapke”, *Icarus*, **1990**, 84, 268

A.S. McEwen, L. Keszthelyi, J.R. Spencer, G. Schubert, D.L. Matson, R. Lopes-Gautier, K.P. Klaasen, T.V. Johnson, J.W. Head, P. Geissler, S. Fagents, A.G. Davies, M.H. Carr, H.H. Breneman, M.J.S. Belton, “High-temperature silicate volcanism on Jupiter’s moon Io”, *Science*, **1998**, 281, 87

B. Meyer, “Elemental sulphur”, *Inorganic Sulphur Chemistry*, (edited by G. Nickless), Elsevier Publishing Company, **1968**, 241

B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, D. Jensen, T.V. Oommen, “The color of liquid sulfur”, *Journal of American Chemical Society*, **1971a**, 93, 1034

B. Meyer, T.V. Oommen, D. Jensen, “The color of liquid sulfur”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1971b**, 75, 912

B. Meyer, T. Stroyer-Hansen, “Infrared spectra of S₄”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, 76, 3968

B. Meyer, L. Peter, M. Ospina, “Geochemical and cosmochemical cycles involving sulfur, sulfide, sulfite and sulfate”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1979**, 43, 1579

M.H. Moore, “Studies of proton-irradiated SO₂ at low temperatures : Implications for Io”, *Icarus*, **1984**, 59, 114

J.I. Moses, D.B. Nash, “Phase transformations and the spectral reflectance of solid sulfur : Can metastable sulfur allotropes exists on Io”, *Icarus*, **1991**, 89, 277

J.I. Moses, M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Photochemistry of a volcanically driven atmosphere on Io : sulfur and oxygen species from a Pele-type eruption”, *Icarus*, **2002a**, 156, 76

J.I. Moses, M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Alkali and chlorine photochemistry in a volcanically driven atmosphere on Io”, *Icarus*, **2002b**, 156, 107

J. Nakayama, S. Aoki, J. Takayama, A. Sakamoto, Y. Sugihara, A. Ishü, “Reversible disulfur monoxide (S₂O) – forming retro-Diels-Alder reaction. Disproportionation of S₂O to trothio-ozone (S₃) and sulfur dioxide (SO₂) and reactivities of S₂O and S₃”, *Journal of American Chemical Society*, **2004**, 126, 9085

R.M. Nelson, B.W. Hapke, “Spectral reflectivities of the Galilean satellites and Titan, 0.32 to 0.86 micrometers”, *Icarus*, **1978**, 36, 304

G.S. Orton, J.R. Spencer, L.D. Travis, T.Z. Martin, L.K. Tamppari, “Galileo photopolarimeter-radiometer observations of Jupiter and the Galilean satellites”, *Science*, **1996**, 274, 389

J. Pearl, R. Hanle, V. Kunde, W. Maguire, K. Fox, S. Gupta, C. Ponnampерума, F. Raulin, “Identification of gaseous SO₂ and new upper limit for other gases on Io”, *Nature*, **1979**, 288, 757

J.P. Quisefit, J.P. Toutain, G. Bergametti, M. Javoy, B. Cheynet, A. Person, “Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua : Thermochemical model and observations”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1989**, 53, 2591

J. Radebaugh, A.S. McEwen, M. P. Milazzo, L.P. Keszthelyi, A.G. Davies, E.P. Turtle, and D.D. Dawson, “Observations and temperatures of Io’s Pele Patera from Cassini and Galileo spacecraft images”, *Icarus*, **2004**, 169, 65

J.A. Rathbun, J.R. Spencer, L.K. Tamppari, T.Z. Martin, L. Barnard, L.D. Travis, “Mapping of Io’s thermal radiation by the Galileo photopolarimeter-radiometer (PPR) instrument”, *Icarus*, **2004**, 169, 127

S. Rodriguez, “Etude spectroscopique de la surface du satellite Io”, Rapport de DEA, **2000**, Laboratoire de Planétologie de Grenoble

L. Schaefer, B. Fegley Jr., “A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io”, *Icarus*, **2004**, 169, 216

P.W. Schenk, R. Steudel, “Reidarstellung und polymerisation des Dischwefelmonoxides”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1966**, 342, 253

P.W. Schenk, R. Steudel, “Oxides of sulphur”, *Inorganic Sulphur Chemistry*, (edited by G. Nickless), Elsevier Publishing Company, **1968**, 367

B. Schmitt, C. de Bergh, E. Lelouch, J-P. Maillard, A. Barbe, S. Douté, “Identification of three absorption bands in the 2- μ m spectrum of Io”, *Icarus*, **1994**, 11, 79

B. Schmitt, S. Douté, E. Lellouch, H. Feuchtgruber, C. de Bergh, J. Crovisier, “Observation spectroscopique (2.4 – 5.3 μ m) de la surface de Io avec ISO”, Actes du Colloque National de Planétologie, (W. Kofman et al. Eds.), Université Joseph Fourier, Grenoble, **1998**, vol. 1, S1

B. Schmitt, S. Rodriguez, “Possible identification of local deposits of Cl₂SO₂ on Io from NIMS/Galileo spectra”, *Journal of Geophysical Research*, **2003**, 108, E9, 8

L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, M. Wierzejewska-Hnat, “Fourier transform infrared study of sulfur dioxide dimmer. II. Argon matrix”, *Chemical Physics*, **1995**, 199, 227

R.D. Shelton, A.H. Nielsen, W.H. Fletcher, “The infrared spectrum and molecular constants of sulfur dioxide”, *The Journal of Chemical Physics*, **1953**, 21, 12, 2178

D.P. Simonelli, J. Veverka, “Io : Galileo evidence for major variations in regolith properties”, *Geophysical Research Letters*, 1997, 24, 20, 2475

W. H. Smyth, M.C. Wong, “Impact of electron chemistry on the structure and composition of Io’s atmosphere”, *Icarus*, **2004**, 171, 171

W.D. Smythe, L.A. Soderblom, R.M.C. Lopes, “Io’s thermal regions and non-SO₂ spectral features”, *Lunar and Planetary Science*, **2003**

L.A. Soderblom, K.J. Becker, T.L. Becker, R.W. Carlson, A.G. Davies, J.S. Kargel, R.L. Kirk, R.C. Lopes-Gautier, W.D. Smythe, J.M. Torson, “Deconvolution of Galileo NIMS day-side spectra of Io into thermal, SO₂, and non-SO₂ components”, *Lunar and Planetary Science*, **1999**

J.R. Spencer, N.M. Schneider, “Io on the eve of the Galileo Mission”, *Annual Review Earth Planetary Science*, **1996**, 24, 125

J.R. Spencer, J.A. Stansberry, C. Dumas, D. Vakil, R. Pregler, M. Hicks, K. Hege, “A history of high-temperature Io volcanism : February 1995 to May 1997”, *Geophysical Research Letters*, **1997a**, 24, 20, 2451

J.R. Spencer, A.S. McEwen, M.A. McGrath, P. Sartoretti, D.B. Nash, K.S. Noll, D. Gilmore, “Volcanic resurfacing of Io : post-repair HST imaging”, *Icarus*, **1997b**, 127, 221

J.R. Spencer, J.A. Rathbun, L.D. Travis , L.K. Tamppari, L. Barnard, T.Z. Martin, A.S. McEwen, “Io’s thermal emission from the Galileo Photopolarimeter-Radiometer (PPR)”, *Science*, **2000a**, 288, 5469, 1198

J.R. Spencer, K.L. Jessup, M.A. McGrath, G.E. Ballester, R. Yelle, “Discovery of gaseous S₂ in Io’s Pele plume”, *Science*, **2000b**, 288, 5469, 1208

J.R. Spencer, E. Lellouch, M.J. Richter, M.A. López-Valverde, K.L. Jessup, T.K. Greathouse, J-M. Flaud, “Mid-infrared detection of large longitudinal asymmetries in Io’s SO₂ atmosphere”, *Icarus*, **2005**, 176, 283

G. Stark, P.L. Smith, J. Rufus, A. P. Thorne, J.C. Pickering, G. Cox, “High-resolution photoabsorption cross-section measurements of SO₂ at 295 K between 198 and 220 nm”, *Journal of Geophysical Research*, **1999**, 104, E7, 16585

D.H. Stedman, H. Alvord, A. Baker-Blocker, “Chemiluminescent reactions of disulfur monoxide”, *The Journal of Physical Chemistry*, **1974**, 78, 1248

R. Steudel, M. Rebsch, “Infrared and Raman spectra of cyclo octasulphur oxide S₈O”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1974**, 51, 334

R. Steudel, D.F. Eggers Jr, “Vibrational assignment and force constants of S₈O[1]”, *Spectrochimica Acta*, **1975**, 31A, 871

R. Steudel, G. Holdt, A.T. Young, “On the colors of Jupiter’s Satellite Io : Irradiation of solid sulfur at 77 K”, *Journal of Geophysical Research*, **1986**, 91, B5, 4971

R. Steudel, “Liquid sulfur”, *Elemental and sulfur-rich compounds I*, (edited by R. Steudel), *Topics in Current Chemistry*, Springer, **2003a**, 231, 81

R. Steudel, “Sulfur-rich oxides S_nO and S_nO_2 ”, *Elemental and sulfur-rich compounds II*, (edited by R. Steudel), *Topics in Current Chemistry*, Springer, **2003b**, 231, 203

R. Steudel, B. Eckert, “Solid sulfur allotropes”, *Elemental and sulfur-rich compounds I*, (edited by R. Steudel), *Topics in Current Chemistry*, Springer, **2003a**, 231, 1

R. Steudel, Y. Steudel, M.W. Wong, “Speciation and thermodynamics of sulfur vapor”, *Elemental and sulfur-rich compounds I*, (edited by R. Steudel), *Topics in Current Chemistry*, Springer, **2003b**, 231, 1

R. Steudel, B. Eckert, “Comment on “Probing the sulfur polymerisation transition in situ with Raman spectroscopy”, *Journal of Chemical Physics*, **2004a**, 121, 6573

R. Steudel, Y. Steudel, “The thermal decomposition of S_2O forming SO_2 , S_3 , S_4 and S_5O – An ab initio MO study”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004b**, 3513

D.F. Strobel, B.C. Wolven, “The atmosphere of Io : abundances and sources of sulfur dioxide and atomic hydrogen”, *Astrophysics and Space Science*, **2001**, 277, 271

S.-Y. Tang, C.W. Brown, “Raman spectrum of matrix-isolated S_2O . Evidence for the formation of S_3 and SO_2 from S_2O ”, *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 2856

K. Tsukiyama, D. Kobayashi, K. Obi, I. Tanaka, “The ultraviolet bands of S_2O by LIF and optical-optical double resonance spectroscopy”, *Chemical Physics*, **1984**, 84, 337

E.P. Turtle, L.P. Keszthelyi, A.S. McEwen, J. Radebaugh, M. Milazzo, D.P. Simonelli, P. Geissler, D.A. Williams, J. Perry, W.L. Jaeger, K.P. Klaasen, H. Herbert Breneman, T. Denk, C.B. Phillips and the Galileo SSI Team, “The final Galileo SSI observations of Io: orbits G28-I33”, *Icarus*, **2004**, 169, 3

M. Wierzejewska-Hnat, A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, “FT infrared study of sulfur dioxide dimmer. I. Nitrogen matrix”, *Chemical Physics*, **1994**, 183, 117

M.C. Wong, M.H. Smyth, “Model calculations for Io’s atmosphere at eastern and western elongations”, *Icarus*, **2000**, 146, 60

M.W. Wong, R. Steudel, “Structure and spectra of tetrasulfur S₄ – an ab initio MO study”, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 379, 162

A. Zeng, L. Yu, Y. Wang, Q. Kong, Q. Xu, M. Zhou, “Infrared absorption spectra of SSO⁻ anion in solid argon”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108, 6656

J. Zhang, D.B. Goldstein, P.L. Varghese, L. Trafton, C. Moore, K. Miki, “Numerical modeling of ionian volcanic plumes with entrained particulates”, *Icarus*, **2004**, 172 (2), 479

M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Volcanic production of sulfur monoxide (SO) on Io”, *Icarus*, **1998a**, 132, 431

M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Volcanic origin of disulfur monoxide (S₂O) on Io”, *Icarus*, **1998b**, 133, 293

M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Oxidation state of volcanic gases and the interior of Io”, *Icarus*, **1999**, 141, 40

M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Eruption conditions of Pele volcano on Io inferred from chemistry of its volcanic plume”, *Geophysical Research Letters*, **2000**, 27, 17, 2789

M.Y. Zolotov, B. Fegley Jr., “Chemistry and vent pressure of very high-temperature gases emitted from Pele volcano on Io”, *Lunar and Planetary Science*, **2001**

Résumé :

Cette étude a pour but de contribuer aux travaux menés jusqu'ici pour déterminer la composition chimique de la surface du satellite Io. A cette fin, nous avons choisi d'allier modélisation thermochimique des gaz volcaniques ioniens et étude expérimentale spectroscopique et chimique de molécules condensées à basse température.

Ainsi, la modélisation thermochimique appliquée au volcanisme ionien permet de suivre le refroidissement des gaz volcaniques émis et met en évidence les séquences de condensation de certaines molécules.

A l'issue de cette première partie de l'étude, le monoxyde de disoufre, S_2O , apparaissant comme gaz majeur émis par les volcans, est sélectionné pour une étude expérimentale détaillée. Il s'agit là de reproduire en laboratoire la condensation à basse température d'un gaz chargé de S_2O et de suivre par spectroscopie infrarouge, son évolution physico-chimique et sa polymérisation, dans des conditions de température, de pression, de mélange avec SO_2 et d'irradiation solaire, imitant au mieux celles qui règnent à la surface de Io. Les expériences menées permettent d'approfondir les connaissances chimiques que l'on avait jusque là de S_2O et du mécanisme de sa polymérisation en oxyde de polysoufre ainsi que de la structure de ce dernier. De plus, elles conduisent à rejeter la possibilité d'attribuer la couleur rouge de certains dépôts volcaniques à la condensation de S_2O à la surface de Io et amènent à penser que cette dernière est très probablement majoritairement composée de dioxyde de soufre et d'un mélange de soufre S_8 et de polymère de soufre, auxquels de l'oxyde de polysoufre s'adjoint en plus faible quantité.

Mots clés : Io, surface, volcanisme, modélisation thermochimique, spectroscopie infrarouge, physico-chimie inorganique, basse température, monoxyde de disoufre, S_2O , oxyde de polysoufre, polymère de soufre.

Abstract :

The aim of this study is to contribute to a better understanding of Io's surface chemical composition. For this purpose, we combined a thermochemical model of Ionian volcanic gases with a spectroscopic and chemical experimental study of low temperature condensed molecules.

The thermochemical study is carried out using an improved volcanic gases model, in order to predict the most probable molecules ejected by Io's volcanoes and to follow them during their cooling and the condensation of some of them.

The experimental study concerns disulfur monoxide, S_2O , a major component predicted by the thermochemical model, and its polymer, polysulfur oxide. We reproduced S_2O low temperature condensation, followed its polymerization and measured its infrared spectra in laboratory, under conditions of temperature, pressure, mixing with SO_2 and UV-visible radiation simulating Ionian ones. On the one hand, this study improves our knowledge of S_2O and of its polymerization mechanism and gives a better idea of polysulfur oxide's structure. On the other hand, our experiments and our spectroscopic results compared to Io's infrared and visible spectra lead us to the conclusion that S_2O can not be responsible for red volcanic deposits on Io and that Io's surface is probably mainly composed of sulfur dioxide and a mixture of sulfur S_8 and sulfur polymer. To these dominant components, some polysulfur oxide could be added, possibly localized in more restricted volcanic areas.

Key words : Io, surface, volcanism, thermochemical model, infrared spectroscopy, inorganic physical chemistry, low temperature, disulfur monoxide, S_2O , polysulfur oxide, polysulfoxide, sulfur polymer.